

**Tetrabutylthiamin ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NS}$)₄
und
Tetrasulfimide (MeNSO_2)₄**

von
Karl Bencker
aus Nürnberg

Tetrabutylthiamin (C_4H_9NS)₄-

und

Tetrasulfimide ($MeNSO_2$)₄-

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Karl B e n c k e r

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Diese Arbeit wurde von April 1959 bis November 1961
im Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg ausgeführt.



Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin Meuwesen

danke ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Hinweise,
die ich bei der Ausführung dieser unter seiner Leitung ent-
standenen Arbeit von ihm erhielt.

Meinen Eltern!

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Allgemeiner Teil	3
Alkylderivate vom $(\text{SNH})_4$	3
Oxydation von $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$	7
Oxydation von $(\text{SN})_4$	9
Oxydation von $(\text{SNH})_4$	10
Tetrasulfimide	11
Versuchsteil	19
Ausgangsstoffe	19
Wasserfreies Aceton	22
Analysemethoden	24
Umsetzung von SCL_2 mit n-Butylamin	25
$\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ und Alkylhalogenid	29
Elementarer Schwefel und n-Butylamin	29
Oxydation von $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$	29
Oxydation von $(\text{SN})_4$	33
Oxydation von $(\text{SNH})_4$	36
Ammonium - Tetrasulfimid	40
Silber- "	41
N-Methyl - "	43
N-Äthyl - "	44
Freies $(\text{HNSO}_2)_4$	45
Dipyridinium - Tetrasulfimid	46
Butylammonium - "	47
Kobalt - Hexammin(III)- Tetrasulfimid	48
Barium - Tetrasulfimid	49
Kalium - "	49
Hydrolysen der Tetrasulfimide	50
Literaturverzeichnis	54

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von SCl_2 mit n - Butylamin wurde ein neues Alkylderivat $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ vom $(\text{SNH})_4$ erhalten. Es gelang nicht, die Verbindung aus elementarem S_8 und $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9$ zu gewinnen.

Die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ wurde untersucht. Sie führte mit Phthalmonopersäure zu keiner Reaktion; durch Äthylhypochlorit und $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Aceton}$ wird $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ zerstört.

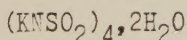
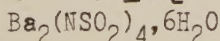
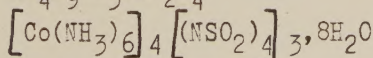
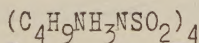
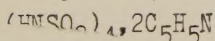
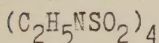
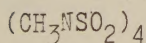
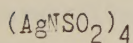
Es wurde die Herstellung von wasserfreiem Aceton studiert, das mit Karl Fischer - Lösung titriert noch einen Wassergehalt von 0.1 - 0.2 Vol.-% aufwies.

$(\text{SN})_4$ wurde mit $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Aceton}$ behandelt. Dabei wird unter Oxydation eines Ringstickstoffs zu elementarem N_2 die tetramere Verbindung zerstört. Der Schwefel wird dabei in die Oxydationsstufe + 6 überführt.

Analog verläuft die Einwirkung von $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Aceton}$ auf $(\text{SNH})_4$. Aus dem Oxydationsprodukt wurde kein tetrameres Sulfimid $(\text{O}_2\text{SNH})_4$ erhalten, wie es bei ausschließlicher Oxydation des Schwefels möglich wäre.

Bei der Umsetzung von Sulfamid mit Sulfurylchlorid in wasserfreiem Acetonitril entsteht das in Wasser schwer lösliche Ammoniumtetrasulfimid, $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$.

Aus $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ wurden folgende Tetrasulfimide erhalten:



Diese tetrameren Verbindungen unterscheiden sich vor allem durch Kristallwassergehalt und Löslichkeit von den entsprechenden Trisulfimiden.

Eine stark sulfathaltige Lösung von $(\text{HNSO}_2)_4$ in Äther wurde durch Schütteln von $(\text{AgNSO}_2)_4$ mit ätherischem ClH erhalten. Eine nur sehr schwach sulfathaltige Lösung entsteht durch Umsetzung einer ätherischen Suspension von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit $(\text{AgNSO}_2)_4$.

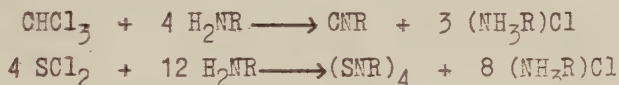
Das Verhalten von $(\text{HNSO}_2)_4$ gegen $2n \text{ ClH}$ in der Kälte und in der Siedehitze wurde untersucht.

ALLGEMEINER TEIL

1) Alkylderivate vom Tetrahydroschwefelstickstoff, (SNH)₄

Organo - Derivate vom (SNH)₄ gibt es in größerer Zahl. So erhielt Meuwsen (1) aus (SNH)₄ mit Formalin (HS-CH₂-OH)₄. Diese Verbindung wurde von Arnold (2) mit Acetylchlorid und p - Nitrobenzoylchlorid zu (SN-CH₂-O-OC-CH₃)₄ und (SN-CH₂-O-OC-C₆H₄-NO₂)₄, sowie (SNH)₄ mit Phenylisocyanat zu (SN-CO-NH-C₆H₅)₄ umgesetzt.

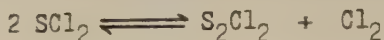
Lengfeld und Stieglitz (3) erhielten 1895 bei Umsetzung von SCl₂ mit Äthylamin in petrolätherischer Lösung tetrameres Äthylthiamin (SNC₂H₅)₄ als unbeständiges gelbes Öl, das sich nicht destillieren läßt. Die Reaktion ist am besten mit der Entstehung der Isonitrile zu vergleichen:



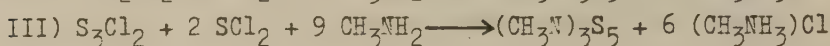
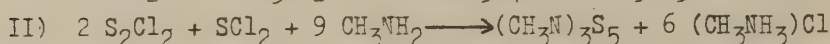
Meuwsen (4) bestätigte 1931 den Befund von Lengfeld und Stieglitz und zeigte, daß sich bei Verseifung von (SNC₂H₅)₄ mit alkoholischer Lauge etwa 96 % des Äthylamins zurückgewinnen lassen.

1959 erschien eine Arbeit von Stone und Nielsen (5), welche eingehend die Umsetzung zwischen SCl₂ und Methylamin studierten. Es gelang durch chromatographische Trennung mit einer Al₂O₃-Säule drei verschiedene Verbindungen zu isolieren: einmal (SNCH₃)₄ (I), ferner zwei Verbindungen der Formel (CH₂N)₃S₅ (II und III), die sich durch den Schmelzpunkt unterscheiden. Außerdem wurde noch polymeres (SNCH₃)_x erhalten.

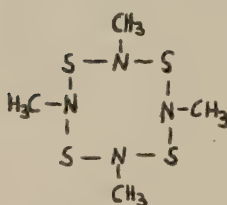
Für die Entstehung dieser Verbindungen wurde das Gleichgewicht:



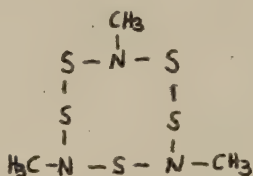
herangezogen, das selbst bei Gegenwart von 1 % PCl_3 (6) noch deutlich ausgeprägt sei. Auch müsse mit Anwesenheit von S_3Cl_2 als Zersetzungsprodukt von S_2Cl_2 gerechnet werden. Damit ergeben sich folgende Bildungsgleichungen



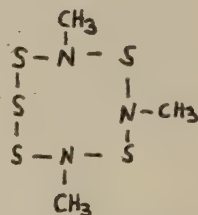
und folgende Strukturen:



(I) Fp. 126°



(II) Fp. 54°



(III) Fp. 44°

a) Umsetzung zwischen SCl_2 und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

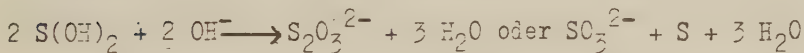
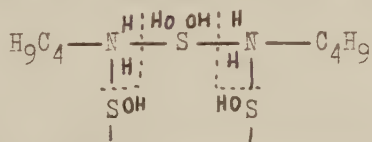
Wir untersuchten die Umsetzung zwischen SCl_2 und n-Butylamin; zur Darstellung des Reaktionsproduktes wurde zunächst nach den Angaben von Lengfeld und Stieglitz (loc. cit.) verfahren. Sie geben an, daß zur Darstellung von reinem Äthylthiamin Petroläther als Solvens mit SCl_2 vorbehandelt sein müsse, da sonst chlorierte Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich vom Reaktionsprodukt kaum abtrennen lassen.

Obwohl wir dies beachteten, entstand ein Körper mit dem Atomverhältnis $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.83$. Dies rührt daher, wie auch die spätere alkalische Hydrolyse der reinen Substanz zeigte, daß sie in Wasser überhaupt nicht, in Alkohol nur wenig löslich ist. Die alkalische Verseifung erfolgt unvollständig, da wäh-

rend des notwendigen Erhitzens Dunkelfärbung und Verharzung der Substanz eintritt. So wurde nur ein Teil vom Stickstoff erfaßt, während der Schwefel bei der nachfolgenden Oxydation der Hydrolysenlösung mit 30 proz. H_2O_2 quantitativ in Sulfat überführt wurde. Die Bestimmung von Schwefel und Stickstoff in getrennten Einwaagen, die zugleich auch die Prozentzahlen lieferte, ergab $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.94$. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß entweder SCl_2 nochmals mit dem vorbehandelten Lösungsmittel reagiert, oder daß dieses von der entstandenen Verbindung hartnäckig festgehalten wurde.

Deshalb wurde das SCl_2 unverdünnt zur stark verdünnten Lösung von Butylamin in Petroläther gegeben. Es sollte so SCl_2 erst mit dem Amin reagieren, bevor es auf das Lösungsmittel einwirkt. Um die an sich heftige Reaktion zu mäßigen, wurde auf -70° gekühlt. Die Substanz wurde vor der Analyse im Exsiccator nicht über Paraffin, sondern über konz. SO_4H_2 aufbewahrt. Mit dieser Abänderung entstand eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung der Formel SNC_4H_9 entspricht. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung wies sie als tetramer aus. Sie ist, wie die Äthylverbindung von Lengfeld und Stieglitz ein Öl, doch etwas beständiger.

Bei der alkalischen Hydrolyse sollte wie beim $(\text{SNH})_4$ (7) die Hauptmenge des Schwefels in Thiosulfat übergehen:



Die Verseifung zeigte, daß rund 75 % des umgesetzten Schwefels als Thiosulfat erhalten werden. Die Hydrolyse verlief jedoch unvollständig.

Angeregt durch die Arbeit von Stone und Nielsen (loc. cit.) untersuchten wir das chromatographische Verhalten der aus SCl_2 und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ erhaltenen petrolätherischen Lösungen. Die

aus einer Al_2O_3 -Säule abtropfenden Lösungen führten jedoch nur zum bereits gewonnenen $(\text{SNC}_4\text{Hg})_4$. Neben dem quantitativ entstandenen Butylammoniumchlorid, das stets völlig mit Methanol in Lösung ging, war auch kein polymeres Produkt nachzuweisen.

Es ist denkbar, daß die bei unserer Darstellung eingehaltene Temperatur von -70° die Bildung keiner anderen Verbindung als $(\text{SNC}_4\text{Hg})_4$ zuläßt. Stone und Nielsen arbeiteten bei $+15^\circ$.

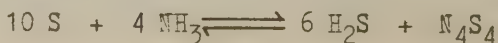
b) Versuche, Quecksilberthionitrosylat $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ mit Alkylhalogenid umzusetzen, blieben erfolglos. Man hätte erwarten können, daß im $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ das Quecksilber unter Bildung von Quecksilberhalogenid gegen den Alkylrest ausgetauscht wird. Doch scheint die Quecksilber - Stickstoff - Bindung zu fest zu sein, als daß die Reaktion eintreten könnte.

c) Die Lösung von Schwefel in n - Butylamin

Ruff und Geisel (8), später auch Goehring (9), fanden, daß sich $(\text{NS})_4$ oberhalb -40° in flüssigem NH_3 mit bordeauxroter Farbe löst. Verdampft man das überschüssige NH_3 , so hinterbleibt eine braunrote Masse, die an der Luft unter NH_3 -Verlust schwarz wird und später wieder die orangerote Farbe des $(\text{NS})_4$ annimmt. Sie identifizierten diese Körper als Addukte von NH_3 an $(\text{NS})_4$.

Erhitzten sie eine absolut ammoniakalische Lösung von $(\text{NS})_4$ im Druckrohr auf 100° , so entstand eine tief blauviolette Lösung. Beim Abdunsten des NH_3 schied sich der gesamte Schwefel vom $(\text{NS})_4$ elementar ab.

Als sie später (10) das sogenannte "Sulfammonium", die Lösung von elementarem Schwefel in flüssigem NH_3 , untersuchten, die gleichfalls tief blau gefärbt ist, fanden sie, daß hier nicht nur eine Lösung von Schwefel in flüssigem NH_3 vorliegt, sondern daß auch



abläuft. Wurde AgJ zugegeben, so wurde Ag_2S gefällt; anschließend konnte $(\text{NS})_4$ isoliert werden.

Wir dachten nun, daß bei Einwirkung von n - Butylamin auf S_8 eine entsprechende Reaktion stattfinden, wobei $(\text{SMC}_4\text{H}_9)_4$ entstehen könnte. Schwefel löst sich im Amin auch glatt, wobei eine tief rote Lösung entsteht; bei AgJ - Zugabe wird auch Ag_2S abgeschieden, aber nur in geringer Menge. Die weitere Verfolgung des Versuches lieferte jedoch kein Butylthioamin. Bei der Auflösung dürften wohl Addukte von Butylamin an Schwefel entstehen. In Lösungen von Schwefel in flüssigem NH_3 konnten Ruff und Hecht (11) bei tiefen Temperaturen solche Anlagerungsverbindungen, $[\text{S}(\text{NH}_3)_2]_2$ und $[\text{S}(\text{NH}_3)_6]_2$, nachweisen.

2) Oxydation von $(\text{SMC}_4\text{H}_9)_4$

Durch geeignete Oxydation vom Schwefel im Butylthioamin, möglichst unter Wasserausschluß, könnten Verbindungen der Zusammensetzung OSMC_4H_9 oder $\text{O}_2\text{SMC}_4\text{H}_9$ entstehen.

Wir arbeiteten zunächst mit Äthylhypochlorit. Es ist zwar als CCl_4 - Lösung unschwer darzustellen und zu handhaben; doch wirkte es stark verharzend. Da man die CCl_4 - Lösung praktisch nur mit geglühtem Natriumsulfat trocknen kann, war sie kaum völlig wasserfrei. Auch trat, vermutlich durch oxydativen Angriff am organischen Rest, stark saure Reaktion auf, wodurch die empfindliche Butylverbindung zerstört wurde.

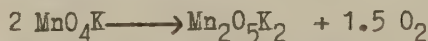
Phthalmonopersäure wurde ebenfalls als Oxydationsmittel eingesetzt. Danach konnte $(\text{SMC}_4\text{H}_9)_4$ unverändert zurückgewonnen werden. Es war also keine Oxydation eingetreten.

Am aussichtsreichsten erschien eine Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton. Dazu war jedoch möglichst wasserfreies Aceton erforderlich, denn selbst kleinste Wassermengen könnten zur Ringspaltung bei Gegenwart des Oxydationsmittels beitragen.

P_2O_5 reagiert mit Aceton sogleich heftig unter Gelbfärbung. Die Menge des noch unverändert abzutrennenden Acetons ist sehr gering. Anwendung von CaC_2 bewirkte ebenfalls erhebliche Kondensation; auch enthielt das Aceton nachher so viel Acetylen, daß es für die weitere Verwendung unbrauchbar war. So griffen wir schließlich zu frisch bereitetem Borsäureanhydrid. Die entstehende, sehr schwache Borsäure verursacht kaum Kondensation. Kraus und Seward (12) berichten 1928, daß nach diesem Verfahren ein "zufriedenstellendes", jedoch nicht beständiges Produkt entstanden sei.

Wir verfolgten die Entwässerung des Acetons maßanalytisch mit Karl Fischer - Lösung und fanden, daß der Wassergehalt vom käuflichen Aceton von etwa 0.4 Vol.-% mit B_2O_3 auf etwa 0.1 - 0.2 Vol.-% erniedrigt wird. Nach 2 Wochen führte die maßanalytische Kontrolle zum selben Ergebnis. Gelbfärbung trat nach 4 - 6 Wochen noch nicht ein.

Oxydiert man mit MnO_4K in Aceton, so tritt wie beim trockenen Erhitzen dieselbe Reaktion ein:



Es kann gezeigt werden, daß nach der MnO_4K - Oxydation das gesamte Mn in der 4. Oxydationsstufe vorliegt. Dazu wurde das braune Oxydationsprodukt einmal reduziert und der Mn - Gehalt gravimetrisch bestimmt, zum anderen in saurer Jodidlösung gelöst und das ausgeschiedene Jod titriert. Rechnet man auf Mn unter der Annahme um, daß mit dem Freiwerden von Jod das Mn(IV) in Mn(II) übergegangen ist, so soll der gravimetrische Mn-Gehalt mit dem volumetrischen Wert übereinstimmen, was tatsächlich der Fall ist.

MnO_4K liefert also in wasserfreiem Aceton pro Mol 3 Oxydationsäquivalente. $(SNC_4H_9)_4$ verbraucht mit MnO_4K /Aceton behandelt nicht nur 4, sondern etwa 10 Oxydationsäquivalente pro S - Atom. Dies rührt daher, daß die Oxydation auch am organischen Rest angreift; Buttersäure konnte aus dem Oxydationsprodukt als Anilid isoliert werden.

3) Oxydation von $(\text{SN})_4$ mit $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Aceton}$

Über die Einwirkung oxydierender Agentien auf $(\text{NS})_4$ ist wenig bekannt. Meuwesen und Krüger (13) erhielten bei der Einwirkung von NO_2 auf Schwefelstickstoff das Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_9$. Irgendein anderes Reaktionsprodukt konnte hierbei nicht aufgefunden werden.

Wir untersuchten die Einwirkung von wasserfreiem $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Aceton}$ auf eine benzolische Lösung von $(\text{NS})_4$. Die Reaktion verläuft glatt bei Raumtemperatur unter Abscheidung eines braunen Körpers. Das Reaktionsprodukt ist in organischen Solventien unlöslich, kann also nicht ohne Hydrolyse vom $\text{Mn}_2\text{O}_5\text{K}_2$ abgetrennt werden. Die Untersuchung mußte sich also auf den Hydrolysenprodukte enthaltenden wässrigen Auszug beschränken.

Den ersten Hinweis darauf, daß der ursprüngliche Achtring nicht erhalten bleibt, gibt die Zahl der aufgenommenen Oxydationsäquivalente. Der Schwefel besitzt im $(\text{NS})_4$ die mittlere Oxydationszahl +3. Würde nur der Schwefel oxydiert, so sollten pro SN - Gruppe 3 Oxydationsäquivalente aufgenommen werden. Man findet jedoch stets mehr, etwa 3,7.

Untersucht man das Atomverhältnis $\text{S} : \text{N}$ im Oxydationsprodukt, so findet man 1 : 0.64. Das bedeutet, daß pro $(\text{NS})_4$ -Molekel etwas mehr als ein N - Atom zu elementarem Stickstoff oxydiert worden ist.

Etwa die Hälfte des gesamten Schwefels findet sich in der Hydrolysenlösung als freies Sulfat, der andere Teil kann durch NO_2^- in Sulfat übergeführt werden.

Läßt man die Hydrolysenlösung in neutrale Silbernitratlösung einfließen, so erhält man einen gelblichen, amorphen Niederschlag, der nur einen Bruchteil des gebundenen Schwefels enthält.

Kocht man die Hydrolysenlösung einige Minuten mit 2n ClH , so läßt sich mit Äthylendiamin/Formalin nach Paquin (14)

Sulfamid nachweisen. Erhitzt man sie mit Lauge zum Sieden, so entweichen etwa 25 % vom enthaltenen Stickstoff als NH_3 .

Aus allen diesen Befunden kann man mit Sicherheit nur eines schließen, daß nämlich durch die Oxydation keine neue tetramere SN - Verbindung entstanden ist. Sichere Aussagen über das Oxydationsprodukt lassen sich nur dann machen, wenn es entweder unverändert, oder in Form aller seiner Hydrolysenprodukte in Substanz isoliert werden könnte. Beides ist jedoch nicht gelungen.

4) Oxydation von $(\text{SNH})_4$ mit MnO_4K /Aceton

Die bei der Oxydation von $(\text{SNH})_4$ gewonnenen Ergebnisse sind denen der $(\text{SN})_4$ -Oxydation sehr ähnlich. $(\text{SNH})_4$ wird in Aceton gelöst, die Reaktion verläuft dann wie vorher beschrieben; auch hier kann das Oxydationsprodukt nicht in Substanz gefaßt werden.

Im $(\text{SNH})_4$ besitzt der Schwefel die Oxydationszahl +2. An aufgenommenen Oxydationsäquivalenten findet man jedoch auch hier etwa 4.6 statt 4 pro SNH - Gruppe. Die Vermutung, daß auch hier ein N - Atom zu elementarem Stickstoff oxydiert worden ist, wird durch das Verhältnis $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.75$ bestätigt.

Das freie Sulfat beträgt hier weniger als 50 % vom gesamten Schwefel. Der durch Lauge frei werdende NH_3 - Stickstoff liegt ebenso wie bei der $(\text{NS})_4$ - Oxydation bei 25%.

Bei Oxydation in Gegenwart von wenig Wasser und Silbernitrat entsteht lediglich Sulfat, das als Silbersulfat isoliert wurde.

Oxydiert man unter Ausschluß von Wasser und fällt nachfolgend mit wässriger Silbernitratlösung, so erhält man auch hier Silbersalze wechselnder Zusammensetzung. Um zu sehen, ob im Silberniederschlag vielleicht teilweise $(\text{O}_2\text{SNAg})_4$ vorhanden, wie es durch ausschließliche Oxydation am Schwefel entstanden sein könnte, wurde die Silberverbindung in ätherischer Suspension

mit Methyljodid behandelt. Es fand sich jedoch im Äther kein Rückstand, wie er bei Bildung von Ätherlöslichen $(O_2SNCH_3)_4$ auftreten sollte.

Auch hier kann man, wie bei der $(NS)_4$ - Oxydation, mit Sicherheit nur feststellen, daß die tetramere Verbindung $(S^+H)_4$ zerstört worden ist.

5) Umsetzung zwischen $O_2S(^+H_2)_2$ und O_2SCl_2 zum $(^+H_4^+SO_2)_4$

Traube (15) gewann 1892 erstmals das noch nicht als trimer erkannte wasserfreie Ag^+NSO_2 in sehr geringer Ausbeute aus der Umsetzung zwischen O_2SCl_2 und $^+NH_3$. Auch durch thermische Umlagerung von Sulfamid



und nachfolgende Fällung mit Ag^+ konnte er es erhalten.

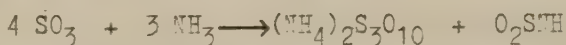
Hantzsch und Holl (15a) gewannen aus diesem Silbersalz mit CH_3J in Äther in 20 - 30 proz. Ausbeute $(H_3C^+SO_2)_3$ vom Fp. 121° , dessen Molekulargewicht durch kryoskopische Bestimmung in Benzol sichergestellt wurde. Es löst sich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol.

Die eingehende Untersuchung der thermischen Umlagerung von Sulfamid durch Heinze und Meuwesen (16) steigerte die $(Ag^+NSO_2, H_2O)_3$ Ausbeute auf etwa 70 % des angewandten Sulfamids. Joseph (17) stellte schließlich das primär entstehende $(^+H_4^+SO_2)_3$ in 90 proz. Ausbeute her.

Nachdem schon Traube (18) das wasserfreie Kalium-, Ammonium-, und Natriumsalz, sowie ein $Ba(NSO_2)_2 \cdot 2H_2O$ dargestellt hatte, wurden von Heinze und Meuwesen (loc. cit.) und besonders Joseph (loc. cit.) eine große Zahl von Trisulfimid - Salzen gewonnen. Fischer und Andreß (19) stellten durch röntgenographische Un-

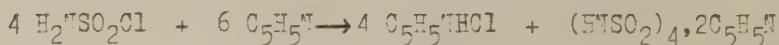
tersuchungen am $(\text{Ag}^+\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})_3$ fest, daß es trimer und in Form eines ebenen 6 - Ringes gebaut ist, in dem alternierend S- und N - Atome aufeinander folgen.

Ein Ag - Sulfimid, dessen Eigenschaften sich deutlich von dem bislang bekannten $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_3$ bzw. $(\text{Ag}^+\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})_3$ unterschieden, fanden Appel und Goehring (20) bei der O₂- Reaktion zwischen scharf getrocknetem NH₃ und SO₃, das in Nitromethan gelöst war. Etwa 75 % des angewandten SO₃ werden in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ überführt,



das ausfällt und abgetrennt wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine schaumige feste Masse, die in 10 proz. Silbernitratlösung eingetragene Silbersalze der Zusammensetzung Ag^+SO_2 liefert, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in C₂H₆ getrennt wurden. Der im sauren Medium beim $\text{pH} \sim 1$ schwer lösliche Anteil ließ sich nicht aus Wasser umkristallisieren. Er wurde mit CH₃I methyliert und lieferte wenig farbloses $(\text{H}_3\text{C}^+\text{SO}_2)_4$ vom Fp. 212°, dessen Molekulargewicht kryoskopisch in C₆H₆ und ebullioskopisch in Aceton als tetramere Verbindung sichergestellt wurde. Der im schwächer sauren Gebiet ($\text{pH} \sim 3.5$) schwerlösliche Teil ließ sich dagegen aus Wasser umkristallisieren und erwies sich als das schon lange bekannte $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_3$, das mit CH₃I das schon von Hantzsch und Voll (loc. cit.) gewonnene $(\text{H}_3\text{C}^+\text{SO}_2)_3$ vom Fp. 121° ergab. Die beiden polymeren Ag - Sulfimide unterschieden sich deutlich im Debyeogramm.

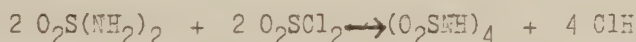
Eine in jüngster Zeit erschienene Veröffentlichung von Goehring (21) berichtet über die Bildung von Sulfimiden durch Umsetzung von Sulfaminsäurechlorid mit Pyridin. Die Gesamtausbeute an Sulfimid beträgt 70 %, das Verhältnis Trisulfimid zu Tetrasulfimid 2 : 1. Das Tetrasulfimid wurde als Pyridiniumsalz isoliert



und in $(\text{AgNSO}_2)_4$, sowie $(\text{H}_3\text{CNSO}_2)_4$ überführt.

Wir studierten die Umsetzung zwischen Sulfamid und Sulfurylchlorid. Sie reagieren, wie man aus der Sulfamid - Darstellung schließen kann, in der Kälte nicht miteinander. Erhitzt man sie jedoch gelöst in wasserfreiem Acetonitril im Molverhältnis 1 : 1, so tritt Reaktion ein. Es wird lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt und nach 30 - 60 min beginnt aus der anfänglich klaren, siedenden Lösung die Abscheidung einer farblosen Substanz. Neutralisiert man den nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand mit wässrigem NH_3 , so erhält man in kaltem Wasser schwer lösliches NH_4NSO_2 , das man aus heißem Wasser umkristallisieren kann. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 33 % vom eingesetzten Sulfamid. In 100 ml bei 20° gesättigter Lösung sind 2.1 g Ammoniumsalz enthalten.

Die Umsetzung könnte am einfachsten nach



verlaufen. Doch scheint mindestens ein Teil des $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ schon vor der Zugabe von wässrigem NH_3 bereits gebildet zu werden. Zweifelsohne spielt das als Solvens verwandte Acetonitril bei der Reaktion eine wesentliche Rolle. Es ist auffallend, daß der bei der Umsetzung reichlich und in hoher Konzentration entstehende Chlorwasserstoff die Verbindung nicht völlig zerstört. Der weitgehende Ausschluß von Feuchtigkeit ist sicher von Bedeutung; auch ist bekannt, daß ClH bei tiefen Temperaturen (-20°) von Acetonitril unter Bildung von Imidchloriden addiert wird (22, 23). Diese sind bis etwa 6° beständig. Bei höheren Temperaturen zerfallen sie zum größten Teil wieder in Acetonitril und ClH, können jedoch auch untereinander reagieren.

Fällt man die auf das pH 1 - 2 gebrachte Lösung des Ammoniumsalzes mit Ag^+O_3 , so erhält man schwerlösliches AgNSO_2 , das wasserfrei kristallisiert und sich aus Wasser nicht umkristallisieren läßt. Ein von diesem Präparat im hiesigen Mineralogischen Institut angefertigtes Debyeogramm zeigt gute Übereinstimmung mit den von Appel und Goehring (loc. cit.)

angegebenen Linien für $(\text{AgNSO}_2)_4$.

Durch Umsetzung des Silberselzes mit CH_3J erhielten wir das Methylderivat $(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol erwies die Verbindung als tetramer. Ihre Eigenschaften stimmen mit dem von Appel und Goehring erhaltenen Präparat überein. Als Schmelzpunkt fanden wir $207 - 208^\circ$, statt wie angegeben 212° . Bemerkenswert ist, daß die Schmelze nicht mehr erstarrt.

Aus Silbersalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ erhielten wir auch die entsprechende Äthylverbindung. Von ihr ließ sich keine Molekulargewichtsbestimmung durchführen, da sie auch in organischen Solventien praktisch unlöslich ist. Bei 240° zersetzen sich die Kristalle unter Braunfärbung. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2)_4$ zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus; selbst mehrstündiges Kochen mit konz. NO_3H greift kaum an.

Ein n - Butylammoniumsalz $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{NSO}_2)_4$ wurde durch Umsetzung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit n - Butylamin gewonnen. Es ist im Gegensatz zum Ammoniumsalz in Wasser sehr leicht löslich.

Wie Trisulfimid, so liefert auch Tetrasulfimid mit $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ im neutralen Medium eine schwerlösliche Fällung. Sie besitzt die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{NSO}_2]_4 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Oktahydrat läßt sich bei 110° und 12 Torr in die wasserfreie Verbindung überführen, wobei geringer NH_3 -Verlust eintritt. Wehrscheinlich wird komplex gebundenes NH_3 geringfügig gegen H_2O ausgetauscht. Das wasserfreie Salz ist hygroskopisch.

Tetrasulfimid gibt mit BaCl_2 im neutralen oder essigsäuren Medium schwerlösliches, voluminöses $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es unterscheidet sich von dem in Wasser gut löslichen $\text{Ba}_3(\text{NSO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch seinen höheren Hydratwassergehalt. Bei 110° und 12 Torr läßt sich Bariumtetrasulfimid über P_2O_5 nur bis zum Dihydrat entwässern.

Setzt man $\text{Ba}_2(\text{HSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Suspension in der Hitze mit der äquivalenten Menge K_2SO_4 um, so entsteht schwerlösliches BaSO_4 , während sich aus der heiß filtrierten Lösung beim Abkühlen $(\text{HSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallin abscheidet. $(\text{HSO}_2)_3$ kristallisiert hingegen wasserfrei und ist auch in kaltem Wasser leicht löslich.

Versuche, aus $(\text{H}_4\text{N}^+\text{SO}_2)_4$ mit Pyridin oder direkt aus dem Umsetzungsprodukt von Sulfamid und Sulfurylchlorid ein Pyridiniumsalz definierter Zusammensetzung zu erhalten, schlugen fehl. Gelingen gelang es durch Reaktion von $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_4$ mit Pyridiniumchlorid das in Wasser leicht lösliche $(\text{HSO}_2)_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5^+$ zu erhalten.

Die Entstehung eines Dipyridiniumsalzes läßt Schlüsse auf die Acidität der freien Säure $(\text{HSO}_2)_4$ zu. Offensichtlich sind nicht alle Wasserstoffatome gleichwertig. Zwei davon sind stark genug dissoziiert, um das schwach basische Pyridin zu binden, während die Acidität der beiden anderen dazu nicht mehr ausreicht. Eine ähnliche Erscheinung ist vom Trisulfimid bekannt. Heinze und Meuwesen (loc. cit.) fanden bei der konduktometrischen und potentiometrischen Titration einer $m/30$ Trisulfimidlösung nach Zusatz von $2/3$ der äquivalenten Laugemenge charakteristische Änderungen in den Titrationskurven. Dort erwies sich das Ion $\text{H}(\text{NSO}_2)_3^-$ als kaum mehr dissoziiert.

Durch Schütteln einer Suspension von $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_4$ in ätherischer ClH sollte eine Lösung der freien Säure $(\text{HSO}_2)_4$ erhalten werden. Die Lösungen waren stets mehr oder weniger sulfathaltig. Durch Umsetzung mit ätherischen Diazomethan konnte daraus, wenn auch in geringer Ausbeute, $(\text{CH}_3^+\text{SO}_2)_4$ erhalten werden. Dies ist als Beweis dafür anzusehen, daß in der ätherischen Lösung $(\text{HSO}_2)_4$ vorlag.

Verwendet man statt ätherischem ClH eine ätherische Suspension von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, so enthält die $(\text{HSO}_2)_4$ - Lösung nur noch wenig Sulfat. Auch hier kann mit Diazomethan $(\text{CH}_3^+\text{SO}_2)_4$ gewonnen werden, doch ist die Ausbeute auch nicht wesentlich höher, obwohl

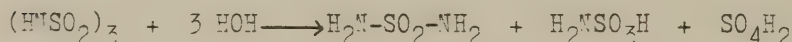
alkalimetrisch 65 - 70 % freie Säure bestimmt wurden. Die Reaktion bedarf noch der genaueren Untersuchung.

Hydrolysen

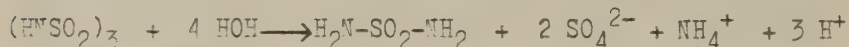
Die 0.5 - 1 proz. wässrige Lösung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ entwickelt, wie schon Joseph (loc. cit.) fand, in der Siedehitze langsam NH_3 ; nach etwa 30 min tritt bei Zugabe von BaCl_2 die erste Trübung auf. Die Lösung reagiert dann deutlich sauer. Wir fanden, daß es etwa 1 h dauert, bis kein NH_3 mehr entweicht.

Siedende $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ - Lösung derselben Konzentration spaltet ebenfalls etwa 1 h NH_3 ab; die Menge ist etwas höher als beim Trisulfimid. Die Tetrasulfimidlösung reagiert dann ebenfalls sauer gegen Universal - Indikatorpapier, doch findet sich hier keine Sulfatreaktion.

Die Hydrolyse von Trisulfimid in 2 n ClH wurde zuletzt von Leiderer (24) quantitativ untersucht. In der Kälte verläuft sie nach:



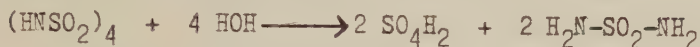
Bei 20 - 22° ist nach 48 h pro Mol Trisulfimid 1 Mol Sulfat entstanden. In der Siedehitze wird auch $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ hydrolysiert:



Nach 120 min langem Sieden werden 2 Mol Sulfat auf 1 Mol Trisulfimid gefunden.

Beim Tetrasulfimid fanden wir unter entsprechenden Bedingungen, daß $(\text{HNSO}_2)_4$ in der Kälte praktisch beständig ist gegen 2nClH. Nach 48 h werden etwa 1 - 1.5 % vom gesamten Schwefel als Sulfat gefunden.

Mit siedender 2n ClH wird $(\text{HNSO}_2)_4$ schon in etwa 20 min in 2 Mol SO_4^{2-} und 2 Mol Sulfamid gespalten:



Das Sulfamid wurde qualitativ mit Äthylendiamin und Formalin (loc. cit.) und quantitativ durch alkalische Hydrolyse nachgewiesen. Dabei zerfällt es in Sulfaminat und NH_3 . Dieses wurde quantitativ bestimmt und betrug die Hälfte des Ringstickstoffs.

Eine vergleichende Bestimmung wurde mit Trisulfimid nach 120 min saurer Hydrolyse durch siedende 2n ClH durchgeführt. Sie lieferte erwartungsgemäß 2/3 vom Ringstickstoff als NH_3 .

Als zusammenfassendes Hydrolysenergebnis kann man feststellen, daß Tetrasulfimid gegen kalte 2n ClH beständiger ist als Trisulfimid. Die hydrolytische Spaltung von $(\text{HNSO}_2)_4$ in 2 Mol Sulfat und 2 Mol Sulfamid in siedender 2n ClH mag auch als Beweis für die tetramere Konstitution dienen.

Abschließend seien die neu gewonnenen Tetrasulfimide den entsprechenden Trisulfimiden gegenübergestellt.

Tetrasulfimid

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$: In 20° kaltem H_2O zu ~ 2.1% löslich; die wässrige Lösung zeigt nach 1 h Sieden keine Sulfatreaktion.

Die wässrigen Lösungen beider Salze entwickeln in der Siedehitze NH_3 .

$(\text{AgNSO}_2)_4$: Kristallisiert wasserfrei und kann nicht aus H_2O umkristallisiert werden.

Trisulfimid

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$: In kaltem H_2O gut löslich. In der siedenden wässrigen Lösung tritt nach 1/2 h mit BaCl_2 die erste Trübung auf.

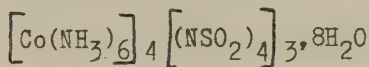
$(\text{AgNSO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Enthält Hydratwasser und kann leicht aus heißem H_2O umkristallisiert werden.

Tetrasulfimid

$(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$: Schmilzt bei 207 - 208° unter Zersetzung.

Beide Verbindungen sind gut in Aceton, Benzol, Äther und Alkohol löslich.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2)_4$: Zersetzt sich bei 240° unter Braunfärbung. In organischen Solventien praktisch unlöslich.



Beide Verbindungen sind in Wasser schwer löslich.

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist in H_2O schwerlöslich und läßt sich bei 110°/12 Torr über P_2O_5 bis zum Dihydrat entwässern.

$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist wie das NH_4 -Tetrasulfimid in kaltem H_2O schwer löslich. Bei 100°/12 Torr über P_2O_5 kann es in die wasserfreie Verbindung überführt werden.

$(\text{HNSO}_2)_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist thermisch instabil. Ein definierter Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden.

Kalte 2n ClH greift Tetrasulfimid in 48 h kaum an. Mit siedender 2n ClH wird es in 20 min in SO_4^{2-} und Sulfamid im Molverhältnis 1 : 1 gespalten.

Trisulfimid

$(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_3$: Fp. 120 - 121°

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2)_3$: Fp. 65-66°. In organischen Solventien gut löslich.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fällt mit einem Molekül Hydratwasser an (25).

$\text{Ba}_3(\text{NSO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist in H_2O gut löslich und kann nach Joseph (loc. cit.) bei 110° und 12 Torr völlig entwässert werden.

$(\text{KNSO}_2)_3$ kristallisiert wasserfrei und ist in Wasser leicht löslich.

$(\text{HNSO}_2)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: Fp. 179.5°, beim Erhitzen wird Pyridin abgegeben.

Kalte 2n ClH liefert mit Trisulfimid nach 48 h 1 Mol SO_4^{2-} , in der Siedehitze nach 120 min 2 Mol SO_4^{2-} .

VERSUCHSTEIL

Gewinnung der Ausgangsstoffe

Schwefel(II) - chlorid

wurde im wesentlichen nach der im Handbuch von Brauer (26) gegebenen Vorschrift gewonnen, jedoch von S_2Cl_2 ausgegangen. 270 g (2 Mol) S_2Cl_2 werden mit einer Spatelspitze Fe - Pulver in einen 500 ml Rundkolben gegeben, der ein Gaseinleitungsrohr besitzt und mit einem Rückflußkühler versehen ist. Der Kolbeninhalt wird auf $\sim 60^\circ$ erwärmt und ~ 30 min ein lebhafter Strom von trockenem Cl_2 eingeleitet. Dabei wird der Kolbeninhalt durch Eintauchen in kaltes Wasser auf 20° abgekühlt. Nunmehr wird das Reaktionsprodukt noch 1 h sich selbst überlassen, dann mit 2 ml PCl_3 versetzt und über eine Kolonne destilliert. Die zwischen 55° und 62° übergehende Fraktion wird gesondert aufgefangen. Ausbeute: 300 g (73% d. Th.).

Das rohe SCl_2 wurde erst unmittelbar vor seiner Verwendung genau rektifiziert. Kp. 59° bei 760 Torr.

Schwefelstickstoff wurde nach einem von Schloßnagel (27) angegebenen Verfahren dargestellt und mehrfach aus siedendem Benzol umkristallisiert.

54.9 mg Sbst.: 278.0 mg $BaSO_4$.-

(SN) ₄	Ber. S	69.7
(184)	Gef. "	69.6

Tetrahydro - Schwefelstickstoff wurde im anorganischen Praktikum nach Meuwsen (28) aus $(\text{NS})_4$ hergestellt und wiederholt durch Auflösen in Pyridin und nachfolgendes Ausfällen mit Benzol gereinigt.

61.2 mg Sbst.: 303.3 mg BaSO_4 .-

$(\text{SNH})_4$	Ber. S	68.1
(188)	Gef. "	68.1

Sulfamid erhielten wir nach Oertel (29) durch Umsetzung von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 in CH_2Cl_2 . Die Substanz wurde aus Methylacetat umkristallisiert. Fp. 92 - 93°.

125.4 mg Sbst.: 303.2 mg BaSO_4 .-

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$	Ber. S	33.4
(96.1)	Gef. "	33.2

Ammonium - Trisulfimid wurde nach Joseph (30) durch thermische Umlagerung von Sulfamid bei 180 - 200° erhalten.

94.7 mg Sbst.: 9.85 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	Ber. N_{NH_3}	14.6
(288.3)	Gef. "	14.6

Quecksilber - Thionitrosylat. $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$

Seine Herstellung erfolgte nach einer von Meuwsen und Lösel (31) gegebenen Vorschrift. Zur Lösung von 1.2 g (6.4 mMol) $(\text{SNH})_4$ in 30 ml Pyridin werden in einer Pulverflasche 3 g (9.4 mMol) $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$ in 25 ml Pyridin unter Schütteln gegeben, das man 1 h auf der Maschine fortsetzt. Dann filtriert man ab, wäscht mit Pyridin und Äther und trocknet im Vakuum-exsiccator über konz. SO_4H_2 . Ausbeute 2.5 g (97% d. Th.).

Äthylhypochlorit, C_2H_5OCl

wird nach einer von Taylor, MacMullin und Gammal (32) ausgearbeiteten Vorschrift wie folgt erhalten:

Man leitet in eine gut gerührte Suspension von 25 g frisch gefälltem $CaCO_3$ in 1 l Wasser gasförmiges Cl_2 ein, bis noch ein Rest ungelöstes $CaCO_3$ vorhanden ist. Dies wird abfiltriert und das Filtrat sofort mit dem gleichen Volumen CCl_4 durchgeschüttelt, der 2 % Äthylalkohol enthält. Es muß etwa 2 min geschüttelt werden, um den größten Teil des vorhandenen Chlors als C_2H_5OCl in die CCl_4 - Schicht zu überführen. Sie wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet.

C_2H_5OCl - Gehalt der CCl_4 - Lösung:

a) 5.0, 8.0 ml Lsg.: 24.90, 39.70 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$.-

b) 5.0, 8.0 ml Lsg.: 8.55, 13.70 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$.-

In 1 ml CCl_4 - Lösung waren also enthalten:

a) 20.1 mg (0.25 mmol) C_2H_5OCl ; b) 6.9 mg (0.086 mmol) C_2H_5OCl .

Gesamtausbeute an $ROCl$: 20.1 g (~ 73 % d.Th.bez. auf C_2H_5OH).

Phthalmonopersäure,

Sie wurde nach einer Veröffentlichung von Böhme (33) dargestellt. 55 g 15 proz. NaOH und 23 g 30 proz. H_2O_2 werden getrennt mittels Kältemischung gekühlt und dann erst zusammengegeben. Das Gemisch bleibt noch im Kältebad. Nun werden möglichst schnell 15 g fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid in größeren Anteilen eingetragen. Man schüttelt kräftig, bis alles gelöst ist und gießt dann in 50 ml auf -10° gekühlte 20 proz. SO_4H_2 . Dann wird sofort durch Glaswolle in einen Scheidetrichter filtriert und erst mit 100 ml, dann 3 mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden 3 mal mit 40 proz. Ammonsulfatlösung geschüttelt, dann 24 h über $NaSO_4$ getrocknet.

Gehaltsbestimmung der ätherischen Phthalmonopersäure-Lösung:

10.0, 12.0 ml Lsg.: 7.0, 8.40 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$.-

In 1 ml Lösung waren also enthalten:

6.37 mg (0.035 mMol) $C_8H_6O_5$

Gesamtausbeute an Persäure: 1.59 g (9.7 % d. Th.).

Das für einen Teil der Versuche verwandte n - Butylamin wurde freundlicherweise von der BASF Ludwigshafen zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung nochmals über Ätzkali destilliert. Kp. 76° bei 760 Torr.

Wasserfreies Aceton

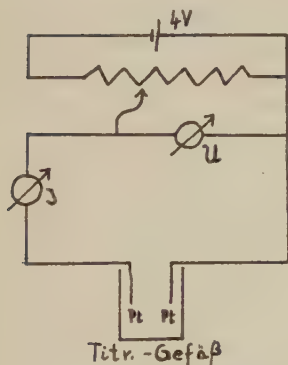
Man bringt etwa 750 ml käufliches, über MnO_4K destilliertes Aceton und 30 - 35 g B_2O_3 , das am besten durch Erhitzen von Borsäure über P_2O_5 im Vakuum (34) frisch bereitete ist, in einen 1 l Rundkolben, der einen Schlifführer und einen mit P_2O_5 - Rohr verschlossenen Rückflußkühler trägt. Nun erhitzt man das Ganze 4 h unter Rückflußkühlung zum Sieden, wobei kräftig gerührt wird. Intensives Rühren ist wegen sonst unvermeidlich auftretendem Siedeverzug erforderlich. Danach kann man das wasserfreie Aceton abdestillieren; wenn etwa 650 ml übergegangen sind, wird die Destillation abgebrochen. Der Kolbeninhalt ist schwach gelb gefärbt und enthält Kondensationsprodukte vom Aceton.

Wasserbestimmung mit Karl Fischer - Lösung (35)

Sie wurde von der Firma E. Merck Darmstadt als SO_2 /Pyridin- und Jod/Methanol - Lösung bezogen. Diese Lösungen wurden im Verhältnis 1 : 1 gemischt und der Titer mit Dinatriumtartrat $C_4H_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$ (p. a.), also 15.65 % Kristall - H_2O enthaltend, bestimmt:



Die Endpunktserkennung nach der Dead-Stop-Methode erfolgt so, daß beim Anlegen einer Spannung von einigen Millivolt an zwei völlig gleiche, in das Redoxsystem eintauchende Platinelektroden, die durch die Polarisierung entstehende Spannung kompensiert wird. Der Stromfluß wird unterbunden, das Galvanometer zeigt keinen Ausschlag. Der Titrationsendpunkt ist durch einen starken bleibenden Ausschlag des Galvanometers gekennzeichnet.



Zur Titration benutzten wir ein geschlossenes Leitfähigkeitsgefäß mit magnetischer Rührung und eine elektrische Schaltung nebenstehender Anordnung. Als Galvanometer wurde ein μ -Amperemeter mit $30 \mu\text{A}$ Vollausschlag, als Spannungsquelle ein 4-V-Bleisammler verwandt. Die am Spannungsteiler abgenommene Spannung betrug 20 - 25 mV.

Bei der Wasserbestimmung in Aceton mit Karl Fischer - Lösung muß Reaktion des Acetons mit dem Lösungs - Methanol, die unter Wasserbildung verläuft, verhindert werden. Dazu kann man entweder das Methanol weitgehend durch Pyridin ersetzen, oder das Aceton in ein Cyanhydrin umwandeln. Am einfachsten scheint eine von Eberius (loc. cit.) mit Erfolg erprobte Methode zu sein, das Keton in einer größeren Menge Pyridin zu lösen und dann mit Karl Fischer - Lösung zu titrieren. So wurde auch hier verfahren.

Titerstellung: 52.3, 98.8 mg Subst.: 5.0, 9.4 ml Maßlösung.-

1 ml Maßlösung $\triangleq$ 1.637, 1.645 mg H_2O (Mittel 1.64)

Käufliches Aceton:

10.0, 10.0 ml Aceton: 25.4, 25.2 ml Maßlösung.-
In 1 ml Aceton sind enthalten: 4.17, 4.13 mg H_2O

Wasserfreies Aceton I

10.0, 10.0 ml Aceton: 1.2, 1.15 ml Maßlösung.-
In 1 ml Aceton sind enthalten: 0.197, 0.189 mg H_2O

Wiederholung der Wasserentfernung mit B_2O_3

Titerstellung: 76.2, 101.1 mg Subst.: 5.3, 7.05 ml Maßlösung.-
1 ml Maßlösung $\triangleq$ 2.25, 2.24 mg H_2O (Mittel 2.245)

Wasserfreies Aceton II

10.0, 10.0 ml Aceton: 0.49, 0.495 ml Maßlösung.-
In 1 ml Aceton sind enthalten: 0.11 mg H_2O

Analysenmethoden

Sämtliche C-H-, sowie N_2 -Bestimmungen nach Dumas wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zankl ausgeführt.

Zur S - Bestimmung wurde im salzsauren Medium mit NO_2^- erhitzt und zur Entfernung von überschüssigem NO_2^- mehrmals mit ClH abgeraucht. Dann wurde SO_4^{2-} wie üblich gefällt.

Die N_2 - Bestimmung erfolgte nach Erhitzen der Substanz mit konz. SO_4H_2 und Selenreaktionsgemisch (36) als NH_3 .

Kalium wurde mit Kalignost als Kalium - Tetraphenylborat nach Raff und Brotz (37) bestimmt.

1) Umsetzung von n - Butylamin mit SCL_2

Der als Lösungsmittel verwandte Petroläther wurde mit SCL_2 versetzt, dann mit wässriger Lauge und Wasser ausgeschüttelt, über KOH destilliert und dann noch einmal rektifiziert. Die zwischen 40° und 55° siedende Fraktion wurde verwandt.

21.9 g (0.3 Mol) n - Butylamin gelöst in 80 ml Petroläther werden in einen 500 ml Dreihalskolben, der mit Schlifführer, CaCl_2 - Rohr und Tropftrichter versehen ist, gebracht und der Kolbeninhalt mit Eis - Kochsalz auf -20° gekühlt. Nun werden 10.3 g (0.1 Mol) SCL_2 in 40 ml Petroläther langsam zuge-
tropft, wobei unter Auftreten von Nebeln heftige Reaktion und Abscheidung einer farblosen Verbindung eintritt. Nach beendetem Zutropfen wird das Kältebad entfernt; hat das Reaktionsgemisch Raumtemperatur angenommen, so wird vom Niederschlag rasch abgesaugt (CaCl_2 - Rohr zwischen Wasserstrahlpumpe und Saugflasche !). Er erwies sich als $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Cl}$ in quantitativer Ausbeute (21.5 g). Das Filtrat ist gelbbraun gefärbt. Wird der Petroläther im Vakuum verdampft, so hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das im Vakuumexsiccator über Paraffin und CaCl_2 aufbewahrt wird. Nach zweitägigem Stehen wird es analysiert. Zur

Verhältnisbestimmung S : N

gibt man 6 - 8 Tropfen der öligen Butylverbindung in einen Kjeldahlkolben, versetzt mit 30 ml 20 proz. äthanolischer KOH, läßt 1 h stehen und erwärmt dann noch 15 min unter Rückflußkühlung. Das entstandene Amin wird mit Wasserdampf in 0.1n SO_4H_2 destilliert. Den Rückstand überführt man in ein Becherglas, versetzt mit 10 ml Perhydrol und hält 30 min am Sieden. Nun säuert man an, filtriert wenn nötig, und fällt mit BaCl_2 .

Sbst. I : $\left\{ \begin{array}{l} 18.1 \text{ ml } 0.1\text{n } \text{SO}_4\text{H}_2\text{-} \\ 507.1 \text{ mg } \text{BaSO}_4\text{-} \end{array} \right.$ S : N = 1 : 0.83

Sbst. II: $\left\{ \begin{array}{l} 25.9 \text{ ml } 0.1\text{n } \text{SO}_4\text{H}_2\text{-} \\ 744.5 \text{ mg } \text{BaSO}_4\text{-} \end{array} \right.$ S : N = 1 : 0.81

Sbst. III: $\left\{ \begin{array}{l} 7.45 \text{ ml } 0.1n \text{ SO}_4\text{H}_2\text{-} \\ 207.7 \text{ mg BaSO}_4\text{-} \end{array} \right. \quad \text{S : N} = 1 : 0.84$

Bestimmung von Stickstoff und Schwefel in getrennten Einwaagen

161.2, 118.7 mg. Sbst.: 303.3, 223.5 mg BaSO₄-

166.8, 158.6 mg Sbst.: 12.6, 12.07 ml 0.1n SO₄H₂-

(SNC ₄ H ₉) ₄	Ber. S	31.1	N	13.6
(413)	Gef. "	25.9, 25.9	"	10.6, 10.7

2) Darstellung von analysenreinem (SNC₄H₉)₄

Die verwendete Apparatur ist dieselbe, jedoch war das Tropftrichterrohr zu einer feinen Spitze ausgezogen.

Man löst 23 g (> 0.3 Mol) n-Butylamin in 350 ml Petroläther und kühlt das Ganze in Methanol/Trockeneis auf -70°. Dabei kann es vorkommen, daß das Amin ausfriert, was aber ohne Bedeutung ist. Nun tropft man unter kräftigem Rühren 10.3 g (0.1 Mol) SCl₂ zu, rührt danach erst 1 h im Kältebad, dann 1 h bei Raumtemperatur weiter. Vom ausgeschiedenen C₄H₉NH₃Cl wird abgesaugt und vom Petroläther im Wasserstrahl - Vakuum bei Raumtemperatur unter Schütteln oder mechanischem Rühren befreit. Anwendung einer Siedekapillare ist hiebei nicht zweckmäßig, da auch bei Vorschaltung eines P₂O₅ - Rohres stets Dunkelfärbung der Substanz eintritt. Meist fällt beim Einengen noch etwas Chlorid, das durch den Butylamin - Überschuß gelöst blieb. Ist aller Petroläther und das überschüssige Amin entfernt, nimmt man nochmals mit 50 ml Petroläther auf, filtriert vom ausgeschiedenen Chlorid ab und entfernt wieder den Petroläther. Dann bringt man den Rückstand in einen mit konz. SO₄H₂ beschickten Vakuumexsiccator; nach eintägigem Stehen kann das Reaktionsprodukt analysiert werden.

Es ist ein blaß gelblich - grünes, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem, an Amine erinnerndem Geruch, das sich nicht destillieren läßt. Bewahrt man es unverdünnt auf, so färbt es sich bald braun und wird zähflüssiger. In petrolätherischer Lösung konnte es im Kühlschrank etwa 20 Tage ohne sichtbare Veränderung aufbewahrt werden. Das Öl ist leicht löslich in Äther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform. In CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ löst es sich schwer. Die Ausbeute betrug 10 g (97 % d. Th.)

113.7, 99.7 mg Sbst.: 251.8, 221.8 mg BaSO_4 .-

159.3, 169.2 mg Sbst.: 14.95, 15.80 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$	Ber. S	31.1	N	13.6
	Gef. "	30.4, 30.6	"	13.2, 13.1

S : N = 0.953 : 0.941 = 1.01 : 1

Bei der Molekulargewichtsbestimmung bestand die Schwierigkeit darin, die Einwaage in das Bestimmungsgefäß zu überführen. Dazu wurde ein enges Glasrohr in der Mitte kugelförmig aufgeblassen und darin die Substanz eingewogen. Dann ließ man sie in Benzol einfließen und spülte das Rohr mehrmals mit Benzol durch Ansaugen aus.

0.5874 g Sbst. in 24 g Benzol: $\Delta = 0.310^\circ$ (kryoskop.)

0.5528 g Sbst. in 26.3 g Benzol: $\Delta = 0.265^\circ$.-

$(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$	Ber. Mol. - Gew.	413
	Gef. " "	394, 405

Alkalische Hydrolyse

Die Verseifung wurde mit wässriger, alkoholischer und wässrig-alkoholischer Lauge versucht. Immer war die Umsetzung unvollständig. Am besten verlief sie mit 20 proz. methanolischer

VOE, worin die Substanz 2 h unter Rückflußkühlung erhitzt wurde. Dann wurde vom Ungelösten abgetrennt, in den Meßkolben überführt und nebeneinander Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nach Kurtenacker (38) bestimmt.

a) Einwaage: 518.3 mg Sbst. = 5.03 mAtome S

$S_2O_3^{2-}$: 15.0 ml 0.1n Jod $\triangleq$ 1.5 mmol $S_2O_3^{2-}$ $\triangleq$ 3.0 mAtome S

SO_3^{2-} : 14.0 " " " $\triangleq$ 0.7 " SO_3^{2-} $\triangleq$ 0.7 " "

S^{2-} : 3.2 " " " $\triangleq$ 0.41 " S^{2-} $\triangleq$ 0.41 " "

Gegeben: 5.03 mAtome S, gefunden: 4.11 mAtome S

b) Einwaage: 358.2 mg Sbst. = 3.48 mAtome S

$S_2O_3^{2-}$: 10.5 ml 0.1n Jod $\triangleq$ 1.05 mmol $S_2O_3^{2-}$ $\triangleq$ 2.1 mAtome S

SO_3^{2-} : 2.3 " " " $\triangleq$ 0.465 " SO_3^{2-} $\triangleq$ 0.465 " "

S^{2-} : 3.6 " " " $\triangleq$ 0.18 " S^{2-} $\triangleq$ 0.18 " "

Gegeben: 3.48 mAtome S, gefunden: 2.75 mAtome S

Säulenchromatographie

Die mit Al_2O_3 Woelm Sauer I gefüllte Säule war 20 cm lang und 1.6 cm breit.

Von einem Ansatz mit 10.3 g $SOCl_2$ (0.1 Mol) wurde der Petroläther bis auf ~25 ml entfernt und diese Lösung durch die Säule geschickt. Man beobachtet, daß eine hellgelbe, ziemlich breite Zone durch die Säule wandert; nach einem farblosen Vorlauf tritt eine gelbe Lösung aus, die man mit 150 ml Petroläther vollkommen aus der Säule entfernt. Verdampft man das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein blaßgelbes, nicht kristallisierendes Öl, dessen Menge statt 10 g nur 2.7 g beträgt. Das so erhaltene Öl wurde analysiert. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen mit den bei einem früheren Ansatz gewonnenen überein.

104.9 mg Sbst.: 231.8 mg BaSO₄.- Gef. S 30.4 %
144.2 " " : 13.5 ml 0.1n SO₄H₂.- N 13.1 %

3) Behandlung von Hg₅(S)₈ mit Alkylhalogenid

Hg₅(S)₈ wurde in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Acetonitril, Dimethylformamid und Aceton suspendiert. Die Suspensionen wurden jeweils mit überschüssigem Äthyljodid versetzt und 2 - 3 h auf der Maschine geschüttelt. Es war keine Farbänderung zu beobachten. Die jeweils angewandte Menge von 0.5 g Hg₅(S)₈ wurde immer wieder zurückerhalten.

In den genannten Lösungsmitteln wurde Hg₅(S)₈ unter Rückflußkühlung erwärmt. Auch dann trat kein Umsatz ein. Auch nicht, wenn man die Hg - Verbindung mit C₂H₅J ohne Lösungsmittel erwärmte.

Entsprechend verliefen Versuche mit Propylbromid.

4) Einwirkung von elementarem Schwefel auf n - Butylamin

Trägt man Schwefel in n - Butylamin ein, so entsteht eine blutrote Lösung. Versetzt man sie mit AgJ, so scheidet sich wenig Ag₂S ab, das man entfernt. Das überschüssige Butylamin verdampft man bei normalem Druck oder im Vakuum. Es hinterbleibt eine rot gefärbte Masse, die bei einigem Stehen wieder die gelbe Farbe von elementarem Schwefel annimmt. Extrahiert man das noch rote Produkt mit CCl₄, so läßt sich aus der roten Lösung nach dem Verdampfen des Solvens nur Schwefel isolieren. Wartet man, bis die rote Masse wieder gelbe Farbe angenommen hat und extrahiert dann, so geht mit CCl₄ nichts mehr in Lösung.

5) Einwirkung von Äthylhypochlorit auf (SMC₄H₉)₄

Unter der Annahme, daß der Schwefel von der 2. in die 6. Oxydationsstufe überführt werden soll, wird stets ein kleiner Überschuß an Hypochlorit angewandt. Gibt man die Lösungen von

400 mg (~ 1 mmol) $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ in 20 ml CCl_4 und von 8.6 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ in 100 ml CCl_4 in der Kälte zusammen, so tritt keine Wärmetönung auf. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, hinterbleibt ein braunes Öl als Rückstand. Beim Erwärmen zeigt sich zunächst gar nichts. Beim Abdampfen treten dann braune bis schwarze Rückstände schmieriger Konsistenz auf.

Versetzt man die Lösung von 400 mg $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ in 20 ml CCl_4 mit 8.75 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ in 35 ml CCl_4 , so tritt ganz schwache Erwärmung ein. Diese konzentrierte Lösung färbt sich bereits beim Stehen bei Raumtemperatur braun und scheidet harzige Massen ab.

Alle Lösungen zeigen nach einigem Stehen stark saure Reaktion.

6) Phthalmonopersäure und $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$

Jeweils ~ 300 mg (~ 0.75 mmol) der Butylverbindung werden in 20 ml Äther gelöst und nachfolgend mit 7 mmol Persäure in 200 ml Äther versetzt. Dann wird 18 - 24 h stehen gelassen, wonach die Lösung aus Jodid noch kräftig Jod frei macht. Der Äther wird verdampft, der Rückstand mit Chloroform extrahiert; aus ihm können 270 - 280 mg der unveränderten Butylverbindung wiedergewonnen werden. Es findet also keine Umsetzung statt.

7) Oxydation von $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ mit MnO_4K in Aceton

Bestimmung des Oxydationswertes von MnO_4K

Sowohl MnO_4K als auch $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ werden in, über Permanganat destilliertem, wasserfreiem Aceton gelöst. Die beiden Lösungen gibt man zusammen und überläßt sie verschlossen sich selbst. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines braunen Körpers, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach 1.5 - 2 h ist die Oxydation unter gelegentlichem Umschütteln beendet. Man kann vermuten, daß neben dem in Aceton unlöslichen Oxyda-

tionsprodukt des Thiamins eine Verbindung des 4 - wertigen Mangans, $\text{Mn}_2\text{O}_5\text{K}_2$ entsteht.

Die braune Substanz wird einmal in saurer Lösung mit H_2O_2 reduziert, dann der Mn - Gehalt gravimetrisch als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ermittelt. Zum anderen wird die Substanz mit angesäuerter Jodidlösung behandelt. Jod wird frei, das mit Thiosulfat titriert wird.

a) gravimetrisch

163.25, 142.15 mg Sbst.: 120.30, 105.0 mg $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.-
 $\triangle 28.5, 28.6 \% \text{ Mn}$

b) volumetrisch 1 ml 0.1n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \triangle 0.05 \text{ mAtom Mn (IV)}$
 143.75, 108.5 mg Sbst.: 15.0, 11.3 ml 0.1n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.-
 $\triangle 28.7, 28.6 \% \text{ Mn}$

Bestimmung der vom $(\text{SNC}_4\text{H}_9)_4$ durch MnO_4^- aufgenommenen Oxydationsäquivalente

Die Butylverbindung wurde mit überschüssigem $\text{MnO}_4^-/\text{Aceton}$ oxydiert, dann dieser Überschuß mit 0.1n Oxalat zurückgenommen.

Die Titration kann nicht bei Aceton - Gegenwart erfolgen, da beim notwendigen Ansäuern aus dem Aceton reduzierende Stoffe entstehen, die MnO_4^- verbrauchen. Deshalb wurde das Aceton vorher in der Fäße unter Umschütteln im Vakuum entfernt, dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und vom MnO_2 abfiltriert. Da bei diesen Operationen Verluste auftreten können, wurden Blindversuche angestellt, die zeigen, daß dies nicht zutrifft.

Der Einfachheit halber sind die Berechnungen auf monomeres SNC_4H_9 bezogen.

Einwaage		Verbrauch		1 Oxyd.-Äqu.	Oxyd.-Äqu.
SnC_4H_9	MnO_4K	0.1n $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	MnO_4K		
mg (mMol)	mg	ml	mg	= mg MnO_4K	/S - Atom
-	395.8	121.0	13.4	-	-
-	544.6	170.5	5.8	-	-
-	521.6	162.5	8.1	-	-
302.6	1850	95.0	1550	155.0	10
(2.94)					
223.4	1370	64.0	1168	114.0	10.2
(2.17)					
181.7	1149	114.0	789	93.0	8.5
(1.77)					
212.8	1226	43.0	1090	109.0	10
(2.07)					

Die ersten drei Versuche stellen die Blindversuche dar. Aus den folgenden ist ersichtlich, daß statt 4 jeweils etwa 10 Oxydationsäquivalente / SnC_4H_9 aufgenommen wurden.

Nachweis von Sulfat und Buttersäure als Oxydationsprodukt

Filtrierte man nach durchgeführter Oxydation ab und verdampft das Aceton, so hinterbleibt kein Rückstand. Das Oxydationsprodukt muß sich also im Niederschlag befinden.

Versetzt man einen wässrigen Auszug mit BaCl_2 , so entsteht eine kräftige Fällung, die auch beim Ansäuern bestehen bleibt. Es ist also SO_4^{2-} vorhanden. - Übergießt man den Niederschlag mit 2n Lauge, so zeigt ein in den darüber befindlichen Gasraum eingeführtes Reagenzpapier sofort alkalische Reaktion.

$(\text{SnC}_4\text{H}_9)_4$ zeigt dieses Verhalten nicht. Schließlich besitzt der Niederschlag schon im trockenen Zustand einen schwach ranzigen Geruch, der sich beim Versetzen mit Mineralsäure erheblich verstärkt. Dies deutet auf eine höhere Fettsäure hin, und in der Tat konnte Buttersäure in geringer Menge als Anilid (39)

isoliert werden. Hierzu wird der Oxydationsrückstand mit NaHSO_4 verrieben und das Gemisch mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird mit Na_2SO_4 getrocknet und dann der Äther verdampft. Der verbliebene Rückstand (etwa 500 mg) wird mit 1 ml OSCl_2 unter Rückflußkühlung 30 min erhitzt. Dann wird abgekühlt und eine Lösung von 1 g frisch destilliertem $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in 15 ml Benzol zugegeben und 2 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die benzolische Lösung wird nacheinander im Scheidetrichter mit Wasser, 5 proz. ClH , 5 proz. NaOH und nochmals mit Wasser gewaschen. Dann wird das Benzol verdampft. Es hinterblieben Kristalle vom Fp. $93 - 94^\circ$ (Lit. 95° für n-Buttersäure-Anilid).

8) Oxydation von $(\text{SM})_4$ mit MnO_4K /Aceton

Vereinigt man eine benzolische Lösung von $(\text{SM})_4$ bei Raumtemperatur mit einer Lösung von MnO_4K in Aceton, so tritt unter Abscheidung eines braunen Körpers augenblicklich Reaktion ein. Das gesamte Reaktionsprodukt befindet sich im Niederschlag und kann abfiltriert werden. Das Lösungsmittel läßt sich rückstandslos verdampfen.

Verfährt man zur Bestimmung der aufgenommenen Oxydationsäquivalente wie bei der Butylverbindung beschrieben, so zerstäubt meistens beim Einengen der Acetonlösung im Vakuum das Reaktionsprodukt plötzlich und macht eine quantitative Bestimmung unmöglich. Deshalb wurde die benzolische $(\text{SM})_4$ - Lösung direkt mit einer eingestellten MnO_4K /Aceton - Lösung titriert.

Titerstellung der Maßlösung:

20 ml MnO_4K /Aceton: 47.5 ml $0.1n \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1 ml MnO_4K /Aceton $\triangleq$ 7.505 mg MnO_4K

Bestimmung der aufgenommenen Oxydationsäquivalente

Einwaage mg(mMol)	Verbrauch ml(mg MnO_4K)	1 Oxyd.-Äqu. = mg MnO_4K	Oxyd.-Äqu. /S - Atom
95.7 (2.09)	49.5 (371.5)	109.6	3.40
91.8 (2.0)	52.2 (391.8)	105.1	3.73
48.7 (1.06)	28.3 (212.4)	55.8	3.81

Die Molzahlen beziehen sich auf monomeres MS . Man ersieht aus der letzten Spalte, daß pro S - Atom mehr als 3 Oxydationsäquivalente aufgenommen werden.

Das Verhältnis S : N in verschiedenen Ansätzen

- a) 975.4 mg Sbst.: 720.3 mg BaSO_4 .- $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.654$
 818.7 mg Sbst.: 16.95 ml 0.1n SO_4H_2 .-
- b) 807.8 mg Sbst.: 491.8 mg BaSO_4 .- $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.613$
 872.3 mg Sbst.: 13.95 ml 0.1n SO_4H_2 .-
- c) 843.9 mg Sbst.: 622.6 mg BaSO_4 .- $\text{S} : \text{N} = 1 : 0.636$
 935.9 mg Sbst.: 18.80 ml 0.1n SO_4H_2 .-

Bestimmung des Verhältnisses freies Sulfat : gebundenem Schwefel

Die Substanz wird mit Wasser ausgezogen und filtriert. Das Filtrat fällt man mit BaCl_2 und läßt 2 h stehen. Der Niederschlag wird in einem Filtertiegel gesammelt, mit schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt und darin der gebundene Schwefel mit NO_2^- bestimmt.

BaSO ₄ prim.	BaSO ₄ sek.	BaSO ₄ prim.	BaSO ₄ sek.
mg	mg	mg	mg
87.1	84.7	508.4	445.0
376.0	312.0	487.8	423.2
298.4	269.2		

Das Verhältnis "H₃ - Stickstoff : Gesamtstickstoff

Einen Teil vom Stickstoff kann man als "H₃ durch Lauge in Freiheit setzen. Dazu wird einfach der wässrige Auszug aus der Substanz in die Kjeldahlapparatur gebracht, mit Lauge versetzt und "H₃ mit Wasserdampf übergetrieben. Den Gesamtstickstoff bestimmt man wie üblich.

Sbst.I: 1843.2 mg Sbst.: 10.5, 39.5 ml 0.1n SO₄H₂.-

$$N_{NH_3} = 0.80 \%, \quad N_{ges.} = 3.0 \%$$

Sbst.II: 1440.1 mg Sbst.: 8.5, 30.0 ml 0.1n SO₄H₂.-

$$N_{NH_3} = 0.83 \%, \quad N_{ges.} = 2.92 \%$$

Fällung eines Silbersalzes

Der wässrige Auszug aus der Substanz wird in neutrale "O₂Ag-Lösung einfließen lassen. Es fällt ein amorpher Niederschlag, der sich schwierig filtrieren läßt. Er wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Es wurden 3 Umsetzungen ausgeführt, jeweils die Ausbeute an Ag - Salz bestimmt und die Verbindung analysiert.

- a) 107.9 mg Sbst.: 5.9 ml 0.1n SC⁻⁻⁻.-
- 144.8 " " : 8.35 ml 0.1n SO₄H₂.-
- 133.5 " " : 131.1 mg BaSO₄.-

b) 112.3 mg Sbst.: 6.10 ml 0.1n SCN^- .-
 146.8 " " : 3.10 ml 0.1n $\text{SO}_4^{\text{H}_2}$.-
 207.9 " " : 208.7 mg BaSO_4 .-

c) 100.8 mg Sbst.: 5.65 ml 0.1n SCN^- .-
 187.5 " " : 174.4 mg BaSO_4 .-

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse. In der ersten Spalte stehen die für die Oxydation angewendeten Mengen S^{IV} , in der zweiten die Ausbeute an Silbersalz und in den folgenden finden sich dann die zugehörigen Analysenergebnisse.

Ansatz	Angewandt SN mg (mmol)	Erhalten Ag - Salz g	Ag %	N %	S %
a)	1437 (31.2)	1.1	59.0	8.1	13.5
b)	2120 (46.1)	1.7	58.6	7.7	13.8
c)	723 (15.8)	0.4	60.5	n.best.	12.8

durchschnittliches Atomverhältnis:

Ag : N : S = 1 : 1.02 : 0.76

2) Oxydation von $(\text{STH})_4$ mit MnO_4K in Aceton

Gibt man Lösungen von MnO_4K und $(\text{STH})_4$ in Aceton bei Raumtemperatur zusammen, so entsteht auch hier augenblicklich ein brauner Niederschlag, wobei kräftige Erwärmung eintritt. Man braucht nur einigemal kurz umzuschütteln und kann dann sofort den Ansatz aufarbeiten. Zur Bestimmung der aufgenommenen Oxydationsäquivalente wird genau so verfahren, wie bei der Butylverbindung. Die Rechnung wurde auch hier auf monomeres STH bezogen.

Einwaage		Verbrauch		1 Oxyd.-Äqu. Oxyd.-Äqu.	
SNH	MnO ₄ K	0.1n C ₂ O ₄ ²⁻	MnO ₄ K	= mg MnO ₄ K	/S - Atom
mg (mmol)	mg	ml	mg		
105.2 (2.24)	1071.9	172.0	527.9	118.0	4.47
85.2 (1.81)	792.2	108.0	451.2	95.3	4.73
66.0 (1.405)	439.0	33.6	333.0	74.0	4.50

Oxydation von (SNH)₄ mit MnO₄K in Gegenwart von WO₃Ag/H₂O

Es werden 10 mmol WO₃Ag in 15 ml Wasser und 2.1 g (13.3 mmol) MnO₄K in 135 ml Aceton gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und dazu eine Auflösung von 10 mmol SNH in 30 ml Aceton gegeben. Es fällt sofort ein brauner Niederschlag, von dem man abfiltriert. Verdampft man das Filtrat, so hinterbleibt etwas WO₃Ag. Das feste Oxydationsprodukt wird mit 0.2n WO₃H behandelt und die saure Lösung mit NH₃ neutralisiert. Dabei entsteht kein Niederschlag. Erst Zugabe von Methanol erzeugt eine kristalline Fällung. Diese wird abfiltriert und getrocknet (1.2 g). Eine in 2n WO₃H gelöste Probe liefert mit Ba(WO₃)₂ sofort eine Fällung.

92.9, 104.6 mg Sbst.: 11.90, 13.40 ml 0.05 SKN⁻.-

SO₄Ag₂. Ber. Ag 69.2
(311.9) Gef. " 69.1, 69.1

Die (SNH)₄ - Oxydation in wasserfreiem Aceton

wurde wie beschrieben vollführt, dann abfiltriert und das Aceton verdampft. Es hinterbleibt kein Rückstand.

Verhältnisbestimmung S : N

- a) 333.3 mg Sbst.: 231.4 mg BaSO₄.- S : N = 1 : 0.737
 389.9 " " : 8.55 ml 0.1n SO₄H₂.-
- b) 2078.4 mg Sbst.: 1339.0 mg BaSO₄.- S : N = 1 : 0.767
 2078.4 " " : 44.0 ml 0.1n SO₄H₂.-
- c) 532.0 mg Sbst.: 368.1 mg BaSO₄.- S : N = 1 : 0.763
 364.7 " " : 3.25 ml 0.1n SO₄H₂.-

Freies Sulfat : gebundener Schwefel

Die Bestimmung wird ausgeführt wie beim (S^{VI})₄ beschrieben.

BaSO ₄ prim.	BaSO ₄ sek.
mg	mg
537.0	802.0
85.1	146.3
149.1	219.0

Wie beim Schwefelstickstoff, so läßt sich auch hier ein Teil vom Stickstoff mit Lauge als "NH₃ entbinden.

2078.4 mg Sbst.: 11.09, 44.0 ml 0.1n SO₄H₂.-

$$N_{\text{NH}_3} = 0.75 \%, \quad N_{\text{ges.}} = 2.97 \%$$

Die Fällung eines Silbersalzes wird ebenso wie bei der Oxydation von (S^{VI})₄ beschrieben ausgeführt. Auch hier wurde der abfiltrierte Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Vier Umsetzungen (a - d) ergaben nachfolgende Zahlenwerte:

- a) 94.4 mg Sbst.: 11.15 ml 0.05n SCN^- .-
 99.6 " " : 86.1 mg BaSO_4 .-
 134.7 " " : 6.05 ml 0.1n SO_4H_2 .-
- b) 93.9 mg Sbst.: 10.4 ml 0.05n SCN^- .-
 151.8 " " : 131.6 mg BaSO_4 .-
 110.9 " " : 5.8 ml 0.1n SO_4H_2 .-
- c) 80.8 mg Sbst.: 9.4 ml 0.05n SCN^- .-
 109.6 " " : 97.2 mg BaSO_4 .-
 89.5 " " : 5.0 ml 0.1n SO_4H_2 .-
- d) 115.7 mg Sbst.: 13.7 ml 0.05n SCN^- .-
 110.4 " " : 86.3 mg BaSO_4 .-

Die folgende Tabelle faßt die gewonnenen Ergebnisse zusammen.

Ansatz	Angewandt SNH	Erhalten	Ag	S	N
	g (mmol)	Ag - Salz	%	%	%
		g			
a)	0.47 (10)	0.56	63.7	11.9	6.3
b)	1.9 (40)	2.2	59.7	11.9	7.3
c)	1.4 (30)	1.8	62.8	12.2	7.8
d)	0.47 (10)	0.55	63.9	10.7	nicht best.

durchschnittliches Atomverhältnis:

$$\text{Ag} : \text{S} : \text{N} = 1 : 0.633 : 0.878$$

10) Umsetzung zwischen $C_2S(NH_2)_2$ und C_2SCl_2 in wasserfreiem Acetonitril in der Siedehitze

Ammonium - Tetrasulfimid $(NH_4NSO_2)_4$

3.8 g (40 mMol) reines Sulfamid werden in 25 ml über P_2O_5 destilliertem, wasserfreiem Acetonitril mit 5.4 g (40 mMol) frisch destilliertem C_2SCl_2 18 h unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Um Überhitzen und Siedeverzug zu vermeiden, verwendet man Siedekapillaren aus Glas. Das Acetonitril wird nach beendeter Reaktion bei 25 - 30° im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt und der Rückstand mit Eiswasser gekühlt. Man gibt man eine ebenfalls eiskalte Mischung aus 10 ml konz. NH_3/H_2O und 20 ml H_2O zu. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird unter weiterem Zusatz von Wasser eben gelöst; man filtriert und läßt langsam abkühlen, zuletzt in Eiswasser.

Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, endlich über P_2O_5 oder SO_4H_2 im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 2.5 g (33 % d. Th.). Durch Einengen des Filtrates im Vakuum kann die Ausbeute noch bis ~40 % gesteigert werden.

119.1, 68.6 mg Sbst.: 289.0, 166.9 mg $BaSO_4$.-

120.9 mg Sbst.: 12.6 ml 0.1n SO_4H_2 .-

66.8, 79.9 mg Sbst.: 13.85, 1665 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$(NH_4NSO_2)_4$	Ber. S 33.4	N NH_4 14.6	N 29.2
(384.4)	Gef. " 33.3, 33.4	" 14.6	" 29.0, 29.2

Das Salz fällt beim langsamen Abkühlen in großen durchsichtigen Kristallen an, die sich in kaltem Wasser mit praktisch neutraler Reaktion schwer auflösen. In heißem Wasser ist das Salz gut löslich. Die kalt gesättigte wässrige Lösung ist bei 20° etwa 2 - proz. . In organischen Solventien, auch Pyridin, ist es unlöslich.

Löslichkeitsbestimmung:

25 ml gesättigte Lsg. von 20°: 1253.7 mg BaSO₄.-

10 " " " " " : 513.8 mg BaSO₄.-

Löslichkeit: 2.06, 2.12 g / 100 ml

Silber - Tetrasulfimid (Ag⁺SCN₂)₄-

4.8 g (12.5 mMol) (NH₄NSO₂)₄ werden in etwa 250 ml Wasser gelöst, dann mit 2n HNO₃ auf einen pH-Wert von 1 - 2 gebracht. Dazu gibt man tropfenweise unter kräftigem Rühren eine Auflösung von 9 g (53 mMol) HNO₃Ag in 40 ml H₂O. Ein feinkristalliner Niederschlag scheidet sich ab, der von der Mutterlauge abzentrifugiert, 3 mal mit Wasser, ebenso mit CH₂CH₃ und 2 mal mit wasserfreiem Aceton gewaschen und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 8 - 8.5 g (86 - 91 % d. Th.).

157.5 mg Sbst.: 8.45 ml 0.1n SCN⁻.-

163.3 " " : 206.0 mg BaSO₄.-

190.8 " " : 10.2 ml 0.1n SO₄H₂.-

(Ag⁺SCN₂)₄ Ber. Ag 58.0 S 17.2 N 7.5

(743.8) Gef. " 57.9 " 17.3 " 7.5

Das Silbersalz ist nicht umkristallisierbar. In Wasser und organischen Solventien ist es praktisch unlöslich, in 2n HNO₃ lösen sich in der Kälte etwa 2 g / l. In der Siedehitze wird es von 2n HNO₃ unter Zersetzung gelöst. (Ag⁺SCN₂)₄ ist löslich in NH₃-Wasser und heißem wässrigem Pyridin. Es gelang nicht, einen definierten Amminkomplex zu isolieren. In kaltem Pyridin löst sich die Verbindung kaum, beim Erwärmen tritt Gelbbis Braunfärbung ein. Beim trockenen Erhitzen färbt sich das Salz bei 230 - 250° braun und SO₂ - Geruch tritt auf.

Die Aufnahme eines Debyeogramms diente zum Vergleich mit dem von Appel und Goehring (loc. cit.) erhaltenen (Ag⁺SCN₂)₄. Versuchsbedingungen: Fe_{Kα}-Strahlung, Mn - gefiltert, Kameraschirmmesser 57.3 mm, Röhrchendurchmesser 0.5 mm, Belichtungszeit

6 h, 30 KV, 20 mA. Die so erhaltenen Linien für Fe - Strahlung können mit Hilfe der Bragg'schen Beziehung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

leicht in die Linien der Cu - Strahlung umgerechnet werden.

$$\lambda_{\text{Fe}} = 1.9321 \text{ \AA} \quad \lambda_{\text{Cu}} = 1.5374 \text{ \AA}$$

$d/2$ für Fe	$d/2$ für Cu	$d/2$ für Cu
gef. in mm	ber. in mm	geg. in mm
-	-	10.0sss
16.2	12.8s	12.5m
18.1	14.3s	14.0sss
19.1	15.1s	15.0m
19.8	15.6st	15.5st
20.8	16.4sss	16.5sss
21.8	17.2sss	-
23.1	18.2m	18.0m
25.1	19.7m	19.5m
25.8	20.3m	20.0m
28.6	22.4m	22.1s
-	-	23.0sss
-	-	23.5sss
-	-	24.8sss
33.3	25.9m	25.8m
35.1	27.2m	27.2m
35.6	27.6sss	-
37.8	29.2sss	-
39.9	30.7m	30.5m
42.3	32.4sss	32.0sss
46.3	35.1s	35.0ss
48.0	36.3s	36.1ss
49.3	37.1s	-
53.0	39.5s	-
55.3	40.9s	-
57.3	42.0m	-

In der ersten Spalte stehen die unmittelbar aus der Aufnahme abgelesenen Werte. Die zweite Spalte enthält die daraus berechneten entsprechenden Abstände für Cu - Strahlung. In der dritten Spalte finden sich die von Appel und Goehring veröffentlichten Werte für $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_4$.

7 - Methyl - Tetrasulfimid $(\text{CH}_3^+\text{SO}_2)_4$

5 g (6.7 mMol) $(\text{Ag}^+\text{SO}_2)_4$ werden zusammen mit einer Spatelspitze CaCO_3 in 40 ml Äther suspendiert und 7.5 g (~ 53 mMol) CH_3J zugegeben. Man erhitzt nun das Ganze 4 h am Rückflußkühler und filtriert dann ab. Ein Teil des Reaktionsgutes ist im Äther gelöst. Den Rest erhält man durch 1/2-stündiges Extrahieren des Rückstandes mit Äther. Nach seinem Verdampfen hinterbleiben 2 g Rohprodukt (~ 80 % d. Th.). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1) erhält man 0.9 g (36 % d. Th.) eines analysenreinen Präparates.
Fp. 207 - 208° (unter Zersetzung).

Zur S - Bestimmung wird die Substanz mit Na_2O_2 in der Wurzschmitt - Bombe aufgeschlossen.

4.184, 4.144 mg Sbst.: 2.037, 2.046 mg CO_2 .-
4.184, 4.144 " " : 1.230, 1.238 mg H_2O .-
148.5, 100.0 " " : 15.85, 10.75 ml 0.1n SO_4H_2 .-
118.2, 112.4 " " : 297.9, 280.0 mg BaSO_4 .-

$(\text{CH}_3^+\text{SO}_2)_4$	Ber.	C 12.9	H 3.25	N 15.1	S 34.4
(372.4)	Gef.	" 13.3	" 3.3	" 15.0	" 34.6
		13.5	3.3	15.1	34.2

Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther, kristallisiert aus Alkohol in niedrigen Nadelchen, aus Benzol in großen durchsichtigen Kristallen. Zum Schmelzen gebrachte Kristalle erstarren nicht mehr. Gegen Säuren und wässriges Alkali ist die Substanz recht beständig.

N - Äthyl - Tetrasulfimid ($C_2H_5NSO_2$)₄-

Die Umsetzung, erkenntlich am gebildeten gelben AgJ, tritt rascher ein als bei der Methylverbindung.

7 g (9.4 mMol) ($AgNSO_2$)₄ werden in 30 ml Äther zusammen mit einer Spatelspitze $CaCO_3$ suspendiert. Dazu gibt man 1.56 g (0.1 Mol) C_2H_5J und schüttelt 8 h auf der Maschine. Dann wird der Äther, der kein Reaktionsprodukt enthält, abdekantiert, der Rückstand in eine Extraktionshülse überführt und 1 Tag mit siedendem Benzol extrahiert. Nach Verjagen des Benzols hinterbleiben 1.35 g (33.5% d. Th.) analysenreine Verbindung. Zersetzungspunkt: 240^0 .

Die Analyse wird wie bei der Methylverbindung durchgeführt. Zur N - Bestimmung ist 3 - stündiges Erhitzen am Rückflußkühler notwendig.

4.055, 4.951 mg Sbst.: 3.301, 4.047 mg CO_2 .-
 4.055, 4.951 " " : 1.711, 2.078 mg H_2O .-
 107.4, 164.7 " " : 9.80, 15.10 ml 0.1n SO_4H_2 .-
 104.7, 58.6 " " : 229.5, 128.1 mg $BaSO_4$.-

$(C_2H_5NSO_2)_4$	Ber.	C 22.4	H 4.7	N 13.1	S 29.9
(428.4)	Gef.	" 22.2	" 4.7	" 12.8	" 30.1
		22.3	4.7	12.8	30.0

Außerordentlich beständige, gut ausgeprägte, durchsichtige Kristalle. In der Kälte auch in organischen Solventien praktisch unlöslich. In siedendem Benzol etwas löslich. Selbst siedende NO_3H greift kaum an. Zur kryoskopischen

Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol ist wegen hinreichender Löslichkeit nur der Methyl-ester geeignet. Beim Versuch, das Molekulargewicht der Äthylverbindung in Campher nach Rast zu bestimmen, trat nach anfänglich klarer Lösung rasch Braunfärbung und Trübung der Schmelze ein. Die folgenden Werte stammen von 3 verschiedenen Präparaten.

76.3 mg Sbst. in 19.3 g Benzol: $\Delta = 0.055^{\circ}$ (kryoskop.).-
 95.1 " " " 23.2 g " : $\Delta = 0.055^{\circ}$.-
 84.6 " " " 28.2 g " : $\Delta = 0.041^{\circ}$.-

$(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$ Ber. Mol. - Gewicht 372.4
 Gef. " " 367, 380, 373

Versuche zur Gewinnung des freien $(\text{HNSO}_2)_4$ -

a) aus $(\text{AgNSO}_2)_4$ und ätherischem ClH :

3 g (4.03 mmol) $(\text{AgNSO}_2)_4$ werden mit 40 ml ätherischem Chlorwasserstoff 3 h auf der Maschine geschüttelt. Man filtriert unter möglichst vollständigem Feuchtigkeitsausschluß. Es hinterblieben 2.28 g (15.9 mmol) AgCl . Das ätherische Filtrat mit kaltem H_2O ausgeschüttelt, enthält größere Mengen Sulfat. Verdampft man den Äther in der Kälte im Vakuum, so hinterbleibt ein stark SO_4^{2-} -haltiges, nicht erstarrendes, wasserlösliches Öl.

Das Filtrat einer solchen Umsetzung wurde mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung versetzt, dann der Äther verdampft. Es hinterblieb ein schmieriger Rückstand, der mit 50 ml Äthanol/Wasser (1:1) unter Zusatz von Tierkohle aufgeköcht wurde. Aus dem Filtrat erhält man 250 mg kristalline Substanz, die allein, als auch mit $(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$ gemischt, einen Schmelzpunkt von 208° aufwies. Ausbeute: 17 %.

b) aus $(\text{AgNSO}_2)_4$ und $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3 g $(\text{AgNSO}_2)_4$ wurden mit dem 3-fachen Überschuß an $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 50 ml Äther 3 h magnetisch gerührt. Dadurch wurde ständig feine Verteilung und innige Berührung der Reaktanten erreicht. Das Filtrat war nicht hygroskopisch und enthielt nur wenig Sulfat. Beim Eindampfen hinterblieb ein schmieriger Rückstand, der sich gelegentlich nicht völlig in Wasser auflöste. Versetzt man das Filtrat mit überschüssigem ätherischem Diazomethan, so erhält man nach Eindampfen und Umkristallisieren maximal 300 mg (20% d. Th.) $(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$ vom Schmelzpunkt 208° .

4.304 mg Sbst.: 2.111 mg CO₂, 1.287 mg H₂O.-
 2.814 " " : 0.383 ml N₂ (22°, 719 Torr).-

(CH ₃ NSO ₂) ₄	Ber. C 12.9	H 3.25	N 15.1
(372.4)	Gef. " 13.4	" 3.3	" 14.9

Bestimmung der (HNSO₂)₄ - Ausbeute:

Die Ausgangsstoffe wurden 1 bis 3 h in je 60 ml Äther gerührt, dann filtriert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die enthaltene Säure mit 0.1n Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

a) 1117.9 mg Sbst.: 41.5 ml 0.1n NaOH

b) 1240.3 " " : 47.8 " 0.1n NaOH

c) 1002.5 " " : 35.2 " 0.1n NaOH

Ausbeute: a) 69 %, b) 72 %, c) 65 %

Die Umsetzung war also nach längstens 1 h beendet.

Dipyridinium - Tetrasulfimid (HNSO₂)₄·2C₅H₅N

Es gelang nicht, durch Behandeln des Umsetzungsproduktes Sulfamid/Sulfonylchlorid mit Pyridin oder aus (NH₄NSO₂)₄ ein Pyridiniumsalz definierter Zusammensetzung zu erhalten.

3 g (AgNSO₂)₄ (~4 mMol) werden in 50 ml H₂O suspendiert und dazu 1.84 g (16 mMol) Pyridiniumchlorid gegeben. Das Ganze wird unter mechanischem Rühren 2 h mittels Wasserbad auf 60° erwärmt, dann filtriert. Das Filtrat wird mit 150 ml Äthanol und nachfolgend soviel Äther versetzt, daß sich noch keine Wassertröpfchen abscheiden. Nun stellt man 4 h in Eiswasser, wobei sich glänzende Plättchen abscheiden. Sollte das Präparat ausnahmsweise noch nicht analysenrein sein, so löst man in wenig Wasser und wiederholt die Alkohol/Äther - Fällung. Ausbeute 1.5 g (79 % d. Th.).

4.942, 4.908 mg Sbst.: 4.611, 4.508 mg CO₂.-
 4.942, 4.908 " " : 1.358, 1.427 mg H₂O.-
 3.816 mg Sbst.: 0.598 ml N₂ (25°, 739 Torr).-
 139.0, 153.5 mg Sbst.: 276.9, 304.0 mg BaSO₄.-

(HNSO ₂) ₄ ·2C ₅ H ₅ N	Ber.	C 25.3	H 3.0	N 17.7	S 27.0
(474.5)	Gef.	" 25.5	" 3.1	" 17.5	" 27.4
		25.1	3.3		27.2

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, mäßig in wässrigem Alkohol. In organischen Solventien, wie absol. Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, ist es schwer löslich.

Butylammonium - Tetrasulfimid (C₄H₉NH₃NSO₂)₄-

2 g (5.2 mmol) (NH₄NSO₂)₄ werden mit 20 ml reinem n-Butylamin und einigen Tropfen Wasser versetzt und 1 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ist nach dieser Zeit noch etwas ungelöst, so versetzt man tropfenweise mit Wasser, bis alles eben in Lösung gegangen ist. Man gibt man Äthanol zu, bis gerade eine Trübung auftritt, die man mit einem Tropfen Wasser wieder beseitigt. Dann stellt man 4 h in Eiswasser, saugt vom ausgeschiedenen Salz ab, wäscht mit Alkohol und trocknet das etwas hygroskopische Salz über P₂O₅. Ausbeute 2.9 g (92 % d. Th.).

4.459 mg Sbst.: 5.147 mg CO₂, 3.121 mg H₂O.-
 145.7, 132.6 mg Sbst.: 9.40, 8.55 ml 0.1n SO₄H₂.-
 204.4, 118.9 mg Sbst.: 314.1, 182.4 mg BaSO₄.-

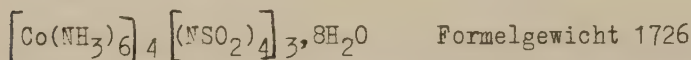
(C ₄ H ₉ NH ₃ NSO ₂) ₄	Ber.	C 31.6	H 7.9	N _{Amin} 9.2	S 21.1
(608.8)	Gef.	" 31.5	" 7.8	" 9.0	" 21.1
				9.0	21.1

Die Verbindung schmilzt bei 193°, die Schmelze erstarrt nicht mehr. Im Gegensatz zum Ammoniumsalz ist die Butyl - Verbindung in Wasser sehr leicht löslich; in Benzol, Aceton, Alkohol, CCl₄, ist sie unlöslich.

Kobalt - Hexammin(III) - Tetrasulfimid

Man löst 2.3 g (6 mMol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ in etwa 120 ml Wasser von 45° und fällt mit gesättigter $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ - Lösung bis die überstehende Flüssigkeit deutlich orange gefärbt ist. Der gut filtrierbare Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und an der Luft zwischen Filterpapier getrocknet. Ausbeute 3.45 g, d. h. quantitativ.

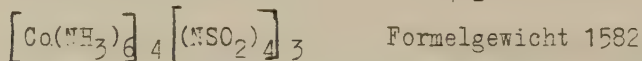
163.4, 215.6 mg Sbst.: 124.3, 166.3 mg $\text{Co}(\text{Anthranilat})_2$.-
 78.5, 111.4 mg Sbst.: 10.8, 15.5 ml 0.1n SO_4H_2 .-
 133.5, 138.0 mg Sbst.: 216.2, 225.4 mg BaSO_4 .-
 560.1, 623.8 mg Sbst.: 45.5, 52.0 mg H_2O .-



Ber.	Co	13.7	NH ₃	23.7	S	22.3	H ₂ O	8.35
Gef.	"	13.5	"	23.4	"	22.3	"	8.12
		13.7		23.7		22.4		8.34

Die hell orange-farbene Substanz ist im neutralen und schwach sauren Medium schwer löslich, in 2n Mineralsäure mäßig löslich. Bei der Entwässerung tritt leichte Farbvertiefung ein. Die Entwässerung erfolgte bei 110° und 12 Torr über P_2O_5 glatt in 2 h. Aus der Analyse erkennt man, daß dabei etwas NH_3 abgegeben wird. Bei 65° und 12 Torr wird das Wasser über P_2O_5 nur zögernd und unvollständig abgegeben. Das wasserfreie Salz und die teilweise entwässerten Verbindungen sind hygroskopisch.

226.0, 273.5 mg Sbst.: 187.6, 227.9 mg $\text{Co}(\text{Anthranilat})_2$.-
 117.5 mg Sbst.: 17.0 ml 0.1n SO_4H_2 .-
 74.8, 106.7 mg Sbst.: 133.2, 190.1 mg BaSO_4 .-
 76.2 mg Sbst.: 16.75 ml 0.1n SO_4H_2 .-



Ber.	Co	14.9	NH ₃	25.8	S	24.3	H ₂ O	31.9
Gef.	"	14.8	"	24.6	"	24.5	"	30.8
		14.8				24.5		

Barium - Tetrasulfimid $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3 g (7.8 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ werden in etwa 100 ml Wasser von 45° gelöst. Dann gibt man tropfenweise BaCl_2 - Lösung im Überschuß zu, die mit wenigen Tropfen 2n ClH angesäuert ist. Es fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der sich jedoch gut filtrieren läßt. Das Salz wird mit heißem Wasser ausgewaschen, gut abgepreßt und an der Luft zwischen Filterpapier getrocknet. Ausbeute 5 g (92 % d. Th.).

329.5, 294.3 mg Sbst.: 222.4, 198.0 mg BaSO_4 .-

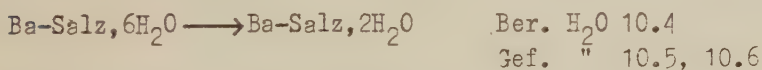
121.5, 336.8 mg Sbst.: 6.9, 19.05 ml 0.1n SO_4H_2 .-

215.2 mg Sbst.: 291.1 mg BaSO_4 .-

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ba 39.5	N 8.1	S 18.5
(695.0)	Gef.	" 39.7	" 8.0	" 18.6
		39.6	7.9	

In kaltem Wasser ist die Verbindung praktisch unlöslich, in siedendem Wasser spurenweise löslich (~ 150 mg/l). Von 2n ClH wird sie glatt aufgenommen. Bei 110° und 12 Torr gelingt die Entwässerung nur bis zum Dihydrat.

796.4, 1272.6 mg Sbst.: 83.6, 134.5 mg H_2O .-



318.9 mg Sbst.: 239.0 mg BaSO_4 .-

181.2 mg Sbst.: 11.5 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ba 44.1	N 9.0
(623.0)	Gef.	" 44.1	" 8.9

Das so erhaltene Dihydrat ist sulfatfrei.

Kalium - Tetrasulfimid $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Versucht man die Verbindung direkt aus dem Umsetzungsprodukt Sulfamid/Sulfurylchlorid oder aus dem Ammoniumsalz mit KOH zu erhalten, so erhält man Produkte, die keine genau stöchio-

metrische Zusammensetzung besitzen. Man verfährt daher wie nachfolgend beschrieben.

5.47 g (7.9 mmol) $\text{Ba}_2(\text{MSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden mit 2.74 g (15.75 mmol) K_2SO_4 in 70 ml H_2O suspendiert und 3 h auf dem Wasserbad erwärmt, wobei kräftig durchgerührt wird. Dann wird heiß abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation aufgestellt. Die Ausbeute an analysenreinem Salz beträgt 3.1 g (77.5 % d. Th.)

95.7, 98.1 mg Sbst.: 271.4, 278.1 mg K $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.-
 185.7, 171.4 mg Sbst.: 14.7, 13.6 ml 0.1n SO_4H_2 .-
 138.1, 158.5 " " : 254.1, 293.4 mg BaSO_4 .-
 622.5, 529.8 " " : 43.2, 37.2 mg H_2O .-

$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.	K 31.0	N 11.1	S 25.4	H_2O 7.1
(504.7)	Gef.	" 30.9	" 11.1	" 25.3	" 6.9
		30.9	11.1	25.4	7.0

$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert aus Wasser in großen, durchsichtigen Kristallen wie das Ammoniumsalz und kann auch aus Wasser umkristallisiert werden. Die wasserfreie Verbindung erhält man durch 4 - stündiges Erhitzen des Dihydrates auf 100° bei 12 Torr über P_2O_5 .

121.0 mg Sbst.: 10.3 ml 0.1n SO_4H_2 .-
 93.3 " " : 286.4 mg K $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.-

$(\text{KNSO}_2)_4$	Ber.	K 33.4	N 12.0
(468.7)	Gef.	" 33.5	" 11.9

Das getrocknete Salz ist sulfatfrei.

H y d r o l y s e n

Wässrige Hydrolyse von Ammonium - Tri - und Tetrasulfimid in der Siedehitze:

Die Substanz wird in Wasser gelöst und in der Kjeldahlappara-

tur in der Siedehitze übergehendes NH_3 bestimmt.

a) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$

Nach 45 - 60 min läßt sich kein übergehendes NH_3 mehr nachweisen. Die Lösung reagiert dann sauer (pH 4 - 5), mit BaCl_2 erfolgt sofort deutliche Trübung.

227.6 mg Sbst.: 3.60 ml 0.1n SO_4H_2 .-

308.0 " " : 5.15 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	N_{NH_3}	14.6
(288.3)	Gef. "	2.2, 2.3

b) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

Nach 1 - stündigem Erhitzen zum Sieden war auch hier deutlich saure Reaktion eingetreten. Die Lösung gab jedoch nach ClH -Zusatz mit BaCl_2 keinen Niederschlag.

457.8, 348.9, 416.2, 330.2 mg Sbst.: 12.3, 9.6, 11.4, 8.45 ml 0.1n SO_4H_2 .-

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$	N_{NH_3}	14.6
(384.4)	Gef. "	3.8, 3.9, 3.8, 3.6

Saure Hydrolyse mit 2n ClH bei 18° in 48 h:

NH_4 -, Ba- und K - Tetrasulfimid wurden in 50 ml kalter 2n ClH gelöst. Nach 48 h wurde auf das Doppelte verdünnt, mit etwa 40 proz. Überschuß an 0.1m BaCl_2 gefällt und 4 h stehen gelassen

	Einwaage mg	BaSO_4 - Auswaage mg	Gef. % S
$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$	233.1 (2.426)	8.0 (0.034)	1.4
$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.8 (1.656)	4.7 (0.020)	1.2
$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156.2 (1.238)	3.2 (0.014)	1.1

Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Milliatome S an, die im Wägekörper vorhanden sind.

Saure Hydrolyse mit 2n ClH in der Siedesitze

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$, $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 40 ml 2n ClH in einer Glasschliffapparatur mit Glassiedestäben während verschiedener Zeiten unter Rückflußkühlung erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und das entstandene Sulfat wie oben mit 0.1n BaCl_2 gefällt. Nach 3 - 4 h wurde filtriert.

a) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

Zeit min	Einwaage mg (mAtome S)	BaSO_4 mg (mAtome S)	Gef. % S
5	175.4 (1.825)	201.3 (0.862)	47.3
5	179.3 (1.866)	202.6 (0.868)	46.5
15	181.2 (1.886)	220.6 (0.945)	50.1
15	160.8 (1.673)	191.8 (0.822)	49.1
30	192.6 (2.004)	249.9 (1.071)	53.4
30	81.2 (0.845)	103.0 (0.441)	52.2
60	152.3 (1.585)	209.5 (0.898)	56.6
60	120.9 (1.258)	164.9 (0.706)	56.2
90	173.4 (1.804)	244.5 (1.047)	58.1
120	110.5 (1.150)	158.6 (0.679)	59.1

b) $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5	243.7 (1.403)	150.9 (0.646)	46.1
15	238.7 (1.374)	159.9 (0.685)	49.9
30	238.3 (1.372)	168.3 (0.721)	52.6
60	256.1 (1.474)	192.9 (0.826)	56.1
90	242.4 (1.395)	191.0 (0.818)	58.7
120	286.4 (1.648)	227.7 (0.975)	59.2

c) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zeit min	Einwaage mg (mAtome S)	BaSO_4 mg (mAtome S)	Gef. % S
5	131.7 (1.044)	112.7 (0.483)	46.3
15	156.8 (1.243)	145.5 (0.623)	50.2
30	123.0 (0.975)	123.3 (0.528)	54.2
60	141.2 (1.119)	149.2 (0.639)	57.1
90	135.8 (1.076)	145.5 (0.623)	57.9
120	153.9 (1.220)	168.3 (0.721)	59.1

Um die Annahme zu stützen, daß $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit siedender $2n \text{ ClH}$ nach ~20 min in Sulfat und Sulfamid im Molverhältnis 1 : 1 überführt ist, wurde das Hydrolysat alkalisch gemacht und das NH_3 bestimmt. Wenn obige Annahme richtig ist, sollten $6/8 = 75\%$ des Gesamt - N als NH_3 erhalten werden.

98.6, 137.9, 93.1 mg Sbst.: 15.20, 21.35, 14.55 ml $0.1n \text{ SO}_4\text{H}_2$ -

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ Ber. N 29.2, davon $6/8 = 21.9$
(384.4) Gef. " 21.6, 21.7, 21.9

Vergleichende Bestimmungen wurden mit Ammonium - Trisulfimid durchgeführt. Trisulfimid hydrolysiert mit siedender $2n \text{ ClH}$ nach Leiderer (loc. cit.) in 120 min unter Entstehung von 2 Mol Sulfat und 1 Mol Sulfamid. Es sollten also nach 120 min $5/6 = 83.3\%$ vom Gesamt - N als NH_3 gefunden werden.

81.9, 64.0, 70.8 mg Sbst.: 13.95, 10.60, 12.05 ml $0.1n \text{ SO}_4\text{H}_2$ -

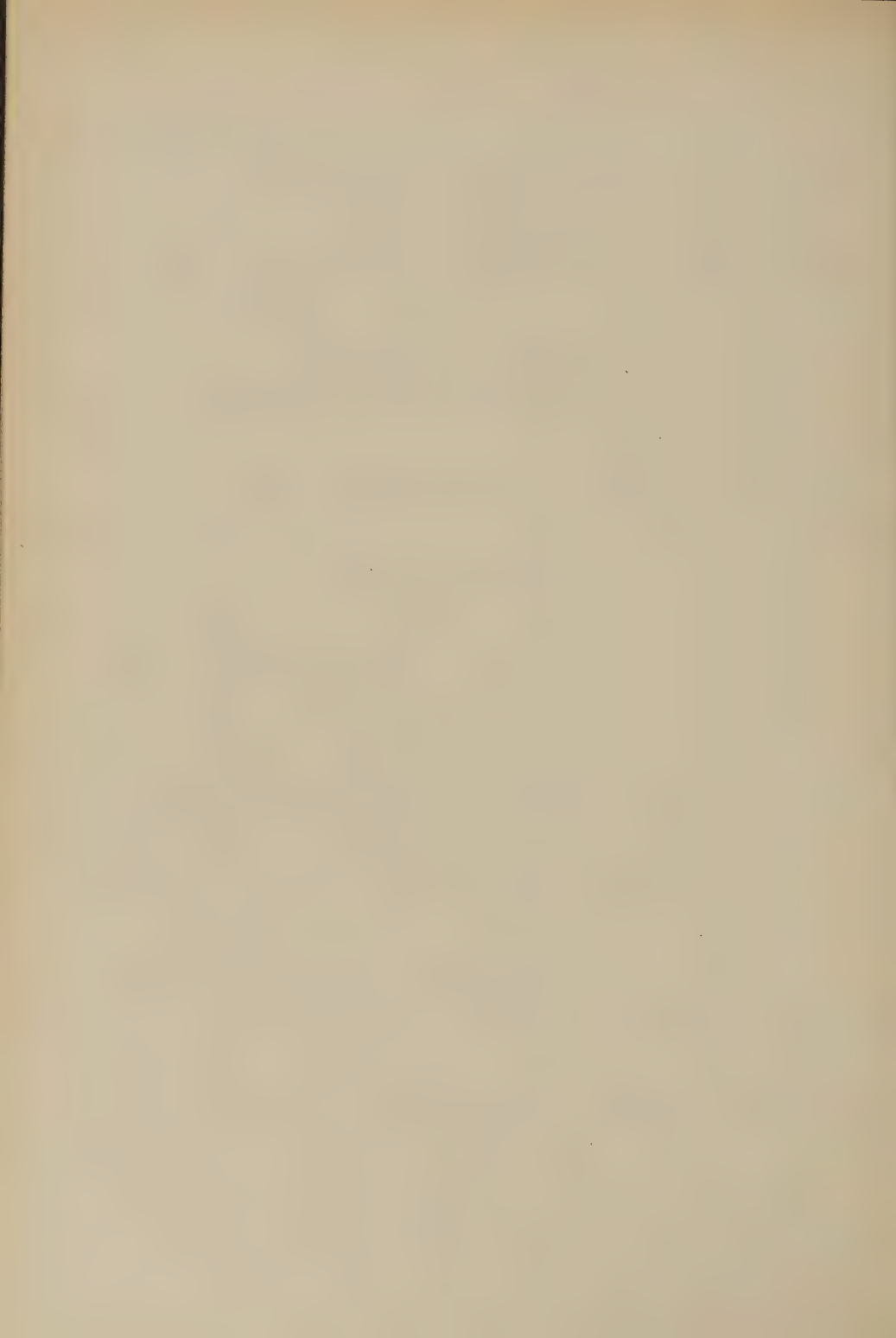
$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ Ber. N 29.2, davon $5/6 = 24.3$
(288.3) Gef. " 23.9, 23.6, 23.8

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

=====

- 1) A.Meuwssen, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1967 (1929)
- 2) M.H.M. Arnold, Journ. chem. Soc. London, 1596 (1938)
- 3) F. Lengfeld und J. Stieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2742 (1895)
- 4) A.Meuwssen, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2310 (1931)
- 5) B.D.Stone und M.L.Nielsen, J. Amer. chem. Soc. 81, 3580 (1959)
- 6) H. Jonas und H.Stöhr, unveröffentl. Privatmitteilung i. G. Brauer, Handbuch der Präp. anorg. Chemie, Stuttgart 1954, S. 289
- 7) A.Meuwssen, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2305 (1931)
- 8) O.Ruff und E.Geisel, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1579 (1904)
- 9) M.Goehring, Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 115 (1947)
- 10) O.Ruff und E.Geisel, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2659 (1905)
- 11) O.Ruff und L.Hecht, Z. anorg. allgem. Chem. 70, 49 (1911)
- 12) Ch.A.Kraus und R.P.Seward, J. physical Chem. 32, 1294 (1928)
- 13) A.Meuwssen und S.Krüger, Z. anorg. allgem. Chem. 236, 221 (1938)
- 14) A.M. Paquin, Ang. Chem. 60 A, 320 (1948)
- 15) W.Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2472 (1892)
- 15a) A.Hantzsch und A.Holl, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3430 (1901)
- 16) F.Feinze und A.Meuwssen, Z. anorg. Chem. 275, 49 (1954)
- 17) W.Joseph, Diplomarbeit Erlangen 1953
- 18) W. Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 607 (1893)
- 19) K.Fischer und K.R.Andreß, Z. anorg. Chem. 281, 169 (1955)

- 20) R.Appel und M.Goehring, Z. anorg. Chem. 271, 171 (1953)
- 21) M.Goehring, Ang. Chem. 73, 589 (1961)
- 22) Gautier, A. ch. (4), 17, 174 (1869)
- 23) L.E.Hinkel und G.J.Treharne, Journ. Chem. Soc. London, 866 (1945)
- 24) G. Leiderer, Diplomarbeit Erlangen 1959
- 25) U. Kaufmann, Diplomarbeit Erlangen 1959
- 26) G.Brauer, Handbuch der Präp. anorg. Chemie, Stuttgart 1954, S. 288
- 27) F.Schlossnagel, Dissertation Erlangen 1951
- 28) A.Meuwesen, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1965 (1929)
- 29) H.Oertel, Dissertation Erlangen 1957
- 30) W.Joseph, Diplomarbeit Erlangen 1953
- 31) A.Meuwesen und M.Lösel, Z. anorg. Chem. 271, 220 (1953)
- 32) M.C.Taylor, R.B. MacMullin u.C.A.Gammal, J. Amer. chem. Soc. 47, 395 (1925)
- 33) H.Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 382 (1937)
- 34) E.Tiede und A.Ragoß, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 656 (1923)
- 35) E.Eberius, Wasserbestimmung mit Karl Fischer - Lösung, Monographien zu "Angewandte Chemie" und "Chemie-Ingenieur-Technik" Nr. 65, Weinheim 1954
- 36) F.M.Wieninger, C.1936, II 4264
- 37) P.Reff und W.Brotz, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951)
- 38) A.Kurtenacker und R.Wollek, Z. anorg. allgem Chem. 161, 207 (1927)
- 39) R.L.Shriner, R.C. Fuson und D.Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., S. 200



L e b e n s l a u f

Am 25. Juli 1933 wurde ich, Karl Bencker, als Sohn des Geschäftsführers Dr. Johannes Bencker und seiner Ehefrau Else in Nürnberg geboren. Von Ostern 1940 bis Sommer 1944 besuchte ich die Volksschule in Stuttgart, München und Rottach - Egern.

Die Aufnahmeprüfung für die höhere Schule legte ich in Bad Tölz ab und besuchte nachfolgend die erste Klasse der Oberschule Pfarrkirchen/Ndby. . Ab Weihnachten 1945 gehörte ich dann der Düreroberrrealschule in Nürnberg an, wo ich im Jahre 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Wintersemester 1953/54 begann ich das Chemie - Studium an der Universität Erlangen und unterzog mich im Januar 1957 der Diplomchemiker - Vorprüfung. Im Februar 1959 legte ich die mündliche Prüfung für das Diplomchemiker - Hauptexamen ab.

Die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich von April 1959 bis November 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg aus. Dort bin ich seit Oktober 1959 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

